1917
GENERAL
NOV

Mitteilung aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.

Über das β-Pericyclocamphanon,

ein Beitrag zur Aufklärung der Konstitution des Camphenons Angelis (Schiffscher Dehydrocampher);

von

J. Bredt und Wilhelm Holz.[1])

Zusammenfassende Darstellung des experimentellen Teiles und theoretische Betrachtungen.

Im Jahre 1881 gelang es Robert Schiff[2]), durch Diazotieren des Aminocamphers ein stickstoffhaltiges Produkt, das sich als echter Diazokörper erwies und deshalb Diazocampher genannt wurde, zu erhalten. Beim Erhitzen auf 140° spaltete sich Stickstoff ab, der entstandene Campher besaß die Molekularformel $C_{10}H_{14}O$, unterschied sich also vom Japancampher durch den Mindergehalt zweier Wasserstoffe. Daher benannte ihn Schiff „Dehydrocampher". Denselben Stoff stellte dann im Jahre 1893 A. Angeli[3]) in gleicher Weise dar. Er nimmt darin eine Äthylenbindung wie im Camphen an und nennt die Verbindung nach der von Baeyerschen Nomenklatur „Camphenon" (II).

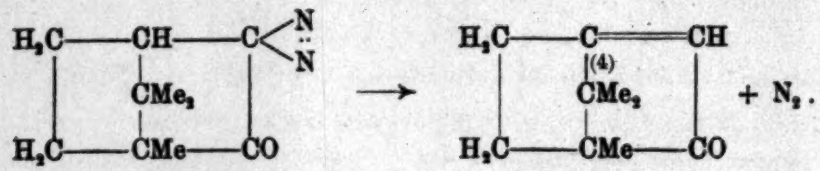
Auf Grund der Bredtschen Campherformel gab er für die Entstehung dieser Verbindung aus dem Diazocampher (I) folgende Erklärung:

---

[1]) Eine vorläufige Mitteilung wurde von meinem Mitarbeiter und damaligen Privatassistenten Dr.-Ing. Holz am 16. Juni 1914 auf der Versammlung des Vereins deutscher Chemiker in Bonn gemacht. Vgl. Z. f. angew. Chem. 27, 347 (1914). Bredt.

[2]) Ber. 14, 1373 (1881).

[3]) Gazz. chim. 24, II, 44, 317 (1894); Ber. 28, 819 (1898).

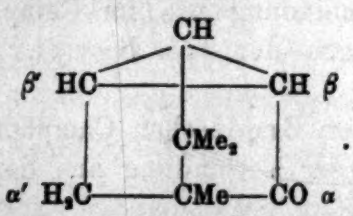


Diazocampher I — Camphenon II

Angeli beruft sich hier auf die Umwandlung des Diazobernsteinsäureesters in Fumarsäureester:

Diazobernsteinsäureester — Fumarsäureester

Dazu war er infolge der tatsächlichen äußeren Analogie damals berechtigt, doch liegen in dem geschlossenen Ringsystem des Camphermoleküls ganz andere Bedingungen vor, als in der offenen Bernsteinsäurekette, worauf wir am Schluß des theoretischen Teiles zurückkommen werden. Die stereochemischen Verhältnisse erschweren hier ebenso wie bei der Anhydridbildung aus der Bredtschen Dehydrocamphersäure[1]) das Zustandekommen einer Doppelbindung an dem tertiären Kohlenstoff (4) in Formel II, welches zwei Ringen gemeinsam ist. Es mußte daher im vorliegenden Falle das Auftreten eines Trimethylenringes in Frage kommen. Da die Annahme des Dreierringes durch unsere Versuche bestätigt wurde, ist Angelis Bezeichnung „Camphenon", die eine Doppelbindung im Molekül voraussetzt, hinfällig geworden. Dem Camphenon kommt die folgende Konstitution zu:



β-Pericyclocamphanon (Camphenon)

III

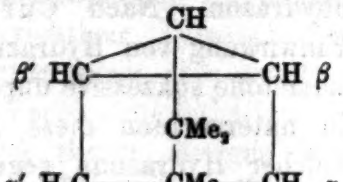
Es gelang auch, den entsprechenden Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ darzustellen, auf den wir später näher eingehen werden.

---

[1]) Ber. 35, 1286 (1902); Ann. Chem. 395, 29 (1913).

Dieser gesättigte, optisch inaktive Grundkohlenwasserstoff unterscheidet sich von Camphan dadurch, daß er zwei Wasserstoffe weniger und dafür eine Ringbildung mehr enthält.

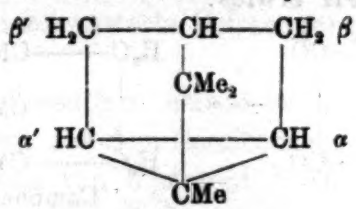
Diese Verbindung (IV) soll β-Pericyclocamphan genannt werden und Angelis Camphenon (III) β-Pericyclocamphanon.



β-Pericyclocamphan

IV

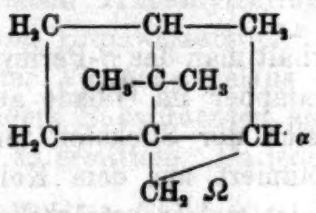
Die Bezeichnung „Pericyclo" haben wir hier für den Trimethylenring gewählt, weil die Eckkohlenstoffe $\beta - \beta'$, deren Vereinigung den Ring schließt, ebenso wie $\alpha - \alpha'$ zueinander in ähnlicher Beziehung stehen wie die Perikohlenstoffe im Hydronaphtalin. Das isomere α-Pericyclocamphan:



α-Pericyclocamphan

ist das schon bekannte Tricyclen[1]), auch Tricycloheptan[2]) genannt. Da aber diese Verbindung von anderer Seite als tetracyclisch angesprochen und als Tetracyclohexan bezeichnet wird[3]), so ziehen wir obigen Trivialnamen „Pericyclocamphan" hier vor.

Der dem Forsterschen Hydroxycamphen[4]) zugrunde liegende isomere Kohlenwasserstoff:

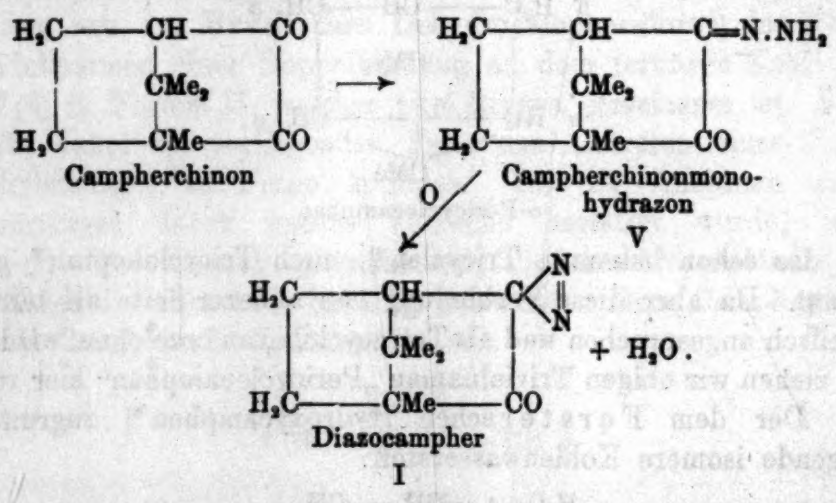


[1]) Chem. Centr. 1897, I, S. 1055.
[2]) Buchner u. Weigand, Ber. 46, 2113 (1913).
[3]) Grignard, Chem. Centr. 1912, I, S. 911.
[4]) Chem. Centr. 1902, I, S. 809.

würde dementsprechend als $\alpha - \Omega$ Cyclocamphan zu bezeichnen sein. Der Ringschluß erfolgt hier nicht in der „Peristellung".

Um das β-Pericyclocamphanon (III) darzustellen, sind wir nicht, wie Schiff und Angeli, von dem schwer rein zu gewinnenden Aminocampher ausgegangen, sondern von dem Campherchinonmonohydrazon. Nach Curtius und Thun[1]) lassen sich durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Orthodiketone die Ketonsauerstoffe sukzessive durch die Gruppe N_2H_2 ersetzen. Weiterhin untersuchten diese Autoren das interessante Verhalten solcher Hydrazone gegen Quecksilberoxyd, durch welches die beiden Wasserstoffatome am Stickstoff glatt oxydiert wurden und echte Diazokörper entstanden.

Diese beiden Reaktionen haben wir in vorliegendem Falle beim Campherchinon angewandt.[2]) Es entstanden zwei Hydrazone, ein farbloses vom Schmp. 189° und ein gelbes vom Schmp. 102°. Beide Hydrazone ergeben bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd einen Diazocampher, der sich als identisch mit dem von Angeli erwies:

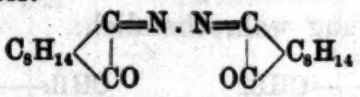


Nach Angeli erhält man das β-Pericyclocamphanon durch Erhitzen von Diazocampher im Ölbade auf 140°. Bei dieser Temperatur spaltet sich der Stickstoff teilweise ab, und das Cyclocamphanon sublimiert aus dem Kolben in die Vorlage. Als Nebenprodukt bildet sich in beträchtlicher Menge ein stick-

[1]) Dies. Journ. [2] **44**, 168 (1893).

[2]) Vgl. Forster u. Zimmerli, Journ. Chem. Soc. 97, 2151 (1910).

stoffhaltiger, bimolekularer Körper vom Schmp. 222°. Angeli gab ihm die Formel:



und nannte ihn „Azocamphanon", doch müßte ein Körper von dieser Konstitution richtiger „Dicamphanonazin" heißen. Aus dem Rückstand wurde noch eine zweite, von Angeli nicht weiter untersuchte Verbindung erhalten.

Zur Vermeidung dieser lästigen Nebenprodukte, deren Bildung auf einer unvollkommenen Stickstoffabspaltung beruht, wurde eine möglichst weitgehende Entfernung des Stickstoffs angestrebt. Angesichts der schönen Versuche von A. Loose[1]) beim Diazoessigester konnte von der Gegenwart der Kupferbronze (Naturkupfer C von Kahlbaum) als Kontaktmittel eine Reaktionserleichterung erwartet werden.

Beim Erwärmen des mit Kupferbronze innig vermischten Diazocamphers erhielten wir gute Ausbeute an β-Pericyclocamphanon, ohne nennenswerte Beimengungen höher siedender Produkte.

Nach unseren Versuchen wurde im Gegensatz zu Angelis Beobachtung[2]) reines, aus dem Semicarbazon zurückgewonnenes β-Pericyclocamphanon von 2 prozent. Permanganatlösung nicht entfärbt.

Bei mehrtägiger Einwirkung von Bromwasserstoffsäure in Eisessiglösung addiert das Cyclocamphanon Bromwasserstoff unter Bildung eines neuen Bromcamphers. Dieser isomere Monobromcampher schmilzt bei 114°, während gewöhnlicher Bromcampher den Schmp. 76° hat. Diese Tatsache bildet keinen Beweis für die Gegenwart einer Äthylenbindung, wie Angeli annimmt. Auch Trimethylenringe addieren bekanntlich unter Aufspaltung Bromwasserstoff.[3])

Trotz mehrfacher Versuche gelang es uns bisher nicht, das Brom gegen andere Substituenten auszutauschen und dadurch seine Stellung zu ermitteln. Da jedoch bei der Reduktion

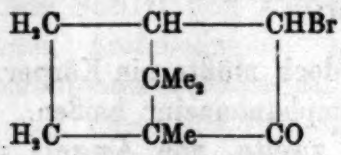
---

[1]) Dies. Journ. [2] 79, 507 (1909).

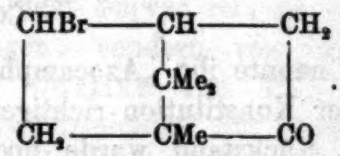
[2]) Ber. 28, 819 (1895).

[3]) Vgl. die Vinaconsäure von Fittig u. Röder, Ann. Chem. 227, 18 (1885).

mit Zinkstaub und Eisessig gewöhnlicher Campher entsteht, ist im Hinblick auf die Stellung des Broms im α-Bromcampher folgende Formulierung wahrscheinlich:



α-Bromcampher



Bromcampher aus β-Pericyclocamphanon

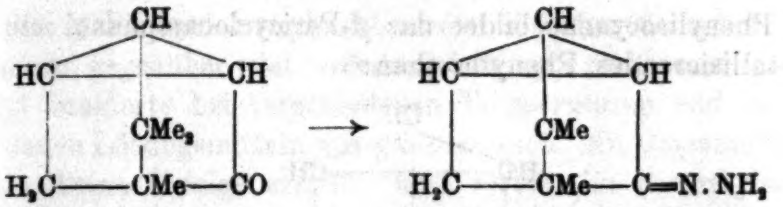
VII

Ferner soll nach Angelis Angaben das β-Pericyclocamphanon direkt 1 Mol. Brom addieren und ein neuer Bibromcampher entstehen. Nach unserer Beobachtung addiert reines, aus dem Semicarbazon zurückgewonnenes β-Pericyclocamphanon weder in Schwefelkohlenstoff, noch in Chloroformlösung Brom. Auch hier bleibt nur die Möglichkeit, daß Substitution eingetreten ist und darauf unter Sprengung des Dreierringes Bromwasserstoff addiert wird. Bei Ausführung der Reaktion im direkten Sonnenlicht konnte entstandener Bromwasserstoff nachgewiesen und ein Produkt isoliert werden, das mit dem Angelischen Dibromcampher identisch war. Die Konstitution dieses neuen Dibromcamphers lassen wir unentschieden. Einen weiteren Beweis für die gesättigte Natur des β-Pericyclocamphanons bildet die Existenz des bereits oben kurz erwähnten Grundkohlenwasserstoffs, $C_{10}H_{16}$, des β-Pericyclocamphans (Formel IV).

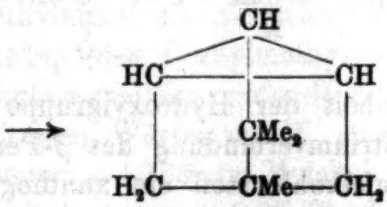
Nach der Methode von Kishner[1]) bzw. Wolff[2]) haben wir den Ketonsauerstoff des Pericyclocamphanons durch Wasserstoff ersetzen können. Die Methode beruht auf der katalytischen Zersetzung von Alkylidenhydrazinen, wobei Kishner als Kontaktmittel festes Kalihydrat, Wolff dagegen Natriumalkoholat nimmt. Nach letzterem Verfahren, das durch Wolff bei der Camphandarstellung erprobt war, konnten größere Mengen von Pericyclocamphan mühelos dargestellt werden. Das Schema für den Vorgang ist folgendes:

---

[1]) Chem. Centr. 1911, II, S. 363 Ref.
[2]) Ann. Chem. 394, 94 (1912).



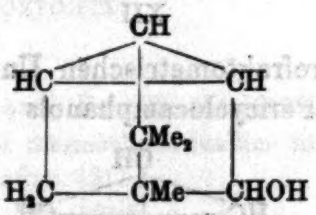
β-Pericyclocamphanon — β-Pericyclocamphanonhydrazon VIII



β-Pericyclocamphan IV

Das β-Pericyclocamphan ist optisch völlig inaktiv. Möglicherweise ist es identisch mit Wagners[1]) β-Bornylen (Isocyclen), welches von Eijkman[2]) refraktometrisch untersucht und als gesättigte tricyclische Verbindung erkannt wurde. Eijkman fand den Schmp. 117,5° (β-Pericyclocamphan 117 bis 118°), nimmt aber eine andere Konstitutionsformel an, als die von uns experimentell festgestellte.

Angeli[3]) will durch Reduktion seines Camphenons mit Natrium und Alkohol gewöhnlichen Campher erhalten haben. Dieses ist an sich wenig wahrscheinlich, da der Campher zum mindesten teilweise durch Natrium und Alkohol zu Borneol reduziert worden wäre. In Wirklichkeit erhält man als Reduktionsprodukt ein neues Borneol $C_{10}H_{16}O$, das β-Pericyclocamphanol vom Schmp. 174—176°



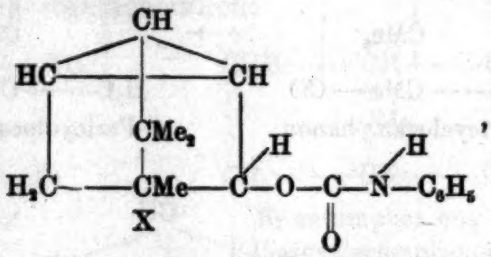
IX

[1]) Prot. d. russ. phys.-chem. Ges. 8./21. Mai 1903 Ref. Chem.-Ztg. 1903, S. 721.

[2]) Chem. Centr. 1907, II, S. 1205.

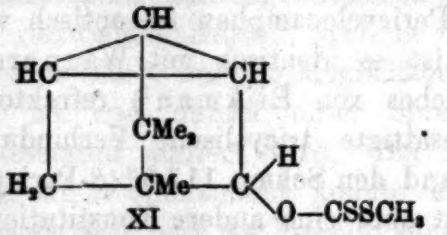
[3]) Gazz. chim. 24, II, 323 (1894).

Mit Phenylisocyanat bildet das β-Pericyclocamphanol ein gut krystallisierendes Phenylurethan:



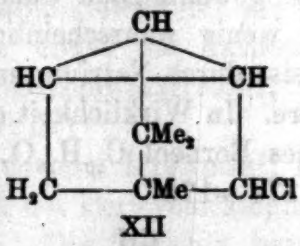
X

wodurch die Anwesenheit der Hydroxylgruppe als bewiesen gelten kann. Die Natriumverbindung des β-Pericyclocamphanols bildet mit Schwefelkohlenstoff ein xanthogensaures Salz, aus dem durch Alkylieren mit Jodmethyl der Xanthogensäuremethylester des β-Pericyclocamphanols dargestellt wurde:



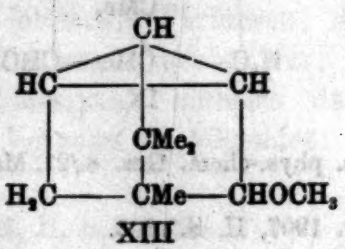
XI

Durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid entsteht aus dem β-Pericyclocamphanol das Chlorid:



XII

Zum Zwecke der refraktometrischen Untersuchung wurde der Methyläther des β-Pericyclocamphanols



XIII

dargestellt.

Das β-Pericyclocamphanol erwies sich den Methylierungsversuchen gegenüber viel widerstandsfähiger als Borneol. Jodmethyl reagierte bei verschiedenen Temperaturen und in verschiedenen Lösungsmitteln nur ganz schwach. Mit Diazomethan[1]) wurden keine Erfolge erzielt. Erst vermittelst Dimethylsulfat gelang die Alkylierung nach einem Verfahren, das vorher mit Borneol ausprobiert wurde. Der zur Reinigung über Natrium destillierte Methyläther des β-Pericyclocamphanols siedet bei 189—190° (Siedep. des Bornylmethyläthers 193—194°). Die bei der Molekularrefraktion gefundene Differenz des berechneten und ermittelten Wertes von M_D ergab, daß keine Äthylenbindung (Inkrement +1,733) im Molekül enthalten ist, dagegen zeugte eine Exaltation von +0,77 für das Vorhandensein eines Dreierringes. Wenn auch der genaue empirische Wert für das Inkrement des Dreierringes noch nicht feststeht — so fand Oestling[2]), der das bis dahin vorliegende Material neu bearbeitete und durch eigene Untersuchungen ergänzte, +0,71, während Auwers[3]) beim Äthylester der Tricyclencarbonsäure im Mittel +0,83 feststellte — so ist doch aus obiger Differenz von 0,77 die Existenz des Trimethylenringes im β-Pericyclocamphanonmolekül ziemlich sicher bewiesen.

Einen entscheidenden Beweis für die tricyclische Natur des β-Pericyclocamphanons bildet der systematische Abbau des Oxims, wie er beim Campher schon früher durchgeführt worden war.[4])

Aus dem Campheroxim entsteht über das hypothetische Iminolacton[5]) Campholensäurenitril. Das Campholensäurenitril läßt sich zur α-Campholensäure[6]) verseifen und diese wird zur Isocamphoronsäure[6]) oxydiert:

---

[1]) Nach v. Pechmann, Ber. 28, 865 (1895).

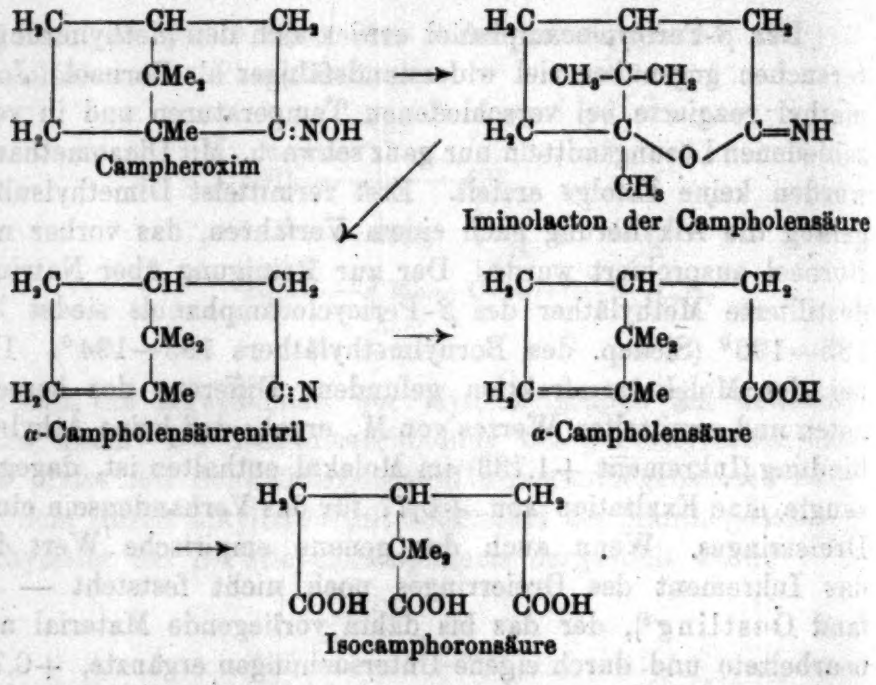
[2]) Spektrochem. und thermochem. Studien in der Cyclopropan- und Cyclobutanreihe. Helsingfors 1911.

[3]) Ann. Chem. 387, 248 (1912).

[4]) Vgl. Ann. Chem. 314, 395 (1900).

[5]) J. Bredt, Ann. Chem. 289, 16 (1895).

[6]) J. Bredt, Ber. 26, 3056 (1893); hier finden sich zuerst die richtigen Konstitutionsformeln für α-Campholensäure und Isocamphoronsäure. Auch der Name Isocamphoronsäure rührt von Bredt her.

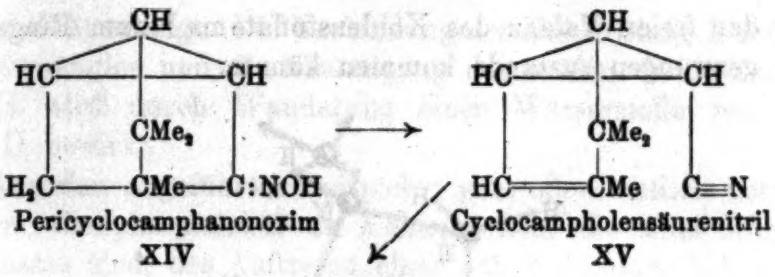


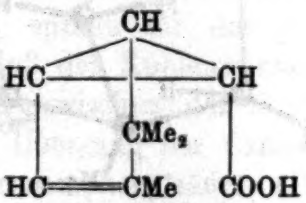
Im vorliegenden Falle ließ sich durch die Oxydation entscheiden, ob im β-Pericyclocamphanon eine Äthylenbindung enthalten war oder nicht, da bei deren Vorhandensein das Molekül durch Oxydation vollkommen zerfallen mußte. Wie vorauszusehen, trat dies im Einklang mit den schon vorher gewonnenen Beweisen für den tricyclischen Bau des β-Pericyclocamphanons nicht ein.

Angeli erhielt beim Behandeln des β-Pericyclocamphanons mit Hydroxylamin ein Oxim vom Schmp. 132°. Das von uns dargestellte Produkt zeigte dagegen ein merkwürdiges Verhalten; vollständig analysenrein schmolz es zwischen 80—127°. Offenbar handelt es sich um Gemenge stereoisomerer Oxime.

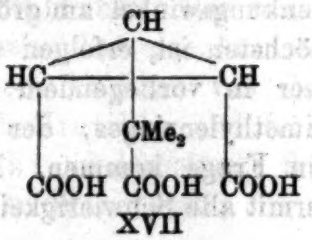
Aus dem Oxim gewinnt man durch Wasserabspaltung das Cyclocampholensäurenitril. Dieses Nitril ist im Gegensatz zum Campholensäurenitril fest. Es verseift sich mit alkoholischer Kalilauge zu der Cyclocampholensäure nach folgendem Schema (XIV—XVI).

Bei der Oxydation der Cyclocampholensäure mit Permanganat war das Endprodukt ein fester weißer Körper, der sich wie Camphoronsäure aus Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 umkrystallisieren ließ.





Die Analyse ergab die Molekularformel $C_9H_{12}O_6$ und die Titration, daß die Säure dreibasisch ist. Es kann sich hier nur um die Cycloisocamphoronsäure:



handeln, da die Entstehung einer anderen dreibasischen gesättigten Säure jeder Wahrscheinlichkeit entbehrt.

Damit ist die Konstitution des Camphenons von Angeli als β-Pericyclocamphanon endgültig bewiesen. Wäre das Camphenon ein α,β-ungesättigtes Keton, so hätte es nach Harries und Matfus[1]) mit 2 Mol. Hydroxylamin ein Oxaminooxim bilden müssen. Daß die Reaktion ausbleibt, erscheint jetzt selbstverständlich.

Im Diazocampher (Formel I) werden durch die Stickstoffabspaltung plötzlich 2 Valenzen frei. Wie Fig. 1 erkennen läßt, gibt die von Angeli angenommene Doppelbindung dem Kohlenstoffatom II eine derart starre Lage, daß die Vereinigung einer der beiden freien Valenzen (durch Pfeile bezeichnet)

[1]) Ber. 32, 1340 (1899).

mit der freien Valenz des Kohlenstoffatoms I zum Ringschluß nur gezwungen zustande kommen könnte.

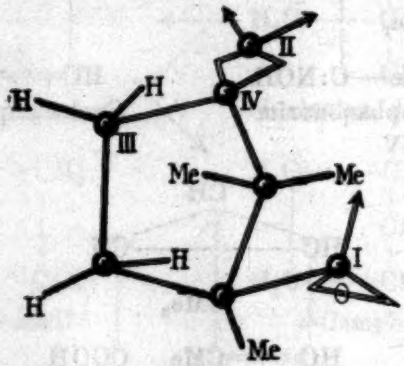


Fig. 1. Camphenon (Angeli).

Nach der v. Baeyerschen Spannungstheorie war anzunehmen, daß die Absättigung der freien Valenzen I und II nicht durch Vermittlung einer Äthylenbildung zwischen II und IV, bei welcher der Ablenkungswinkel am größten und daher auch die Spannung am höchsten ist, erfolgen würde.

Es konnte daher in vorliegendem Falle nur noch das Auftreten eines Trimethylenringes, der eine viel geringere Spannung besitzt, in Frage kommen. Die Betrachtung der Fig. 2 zeigt, daß hiermit alle Schwierigkeiten einer Vereinigung

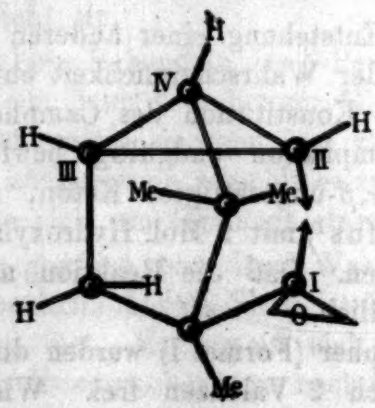


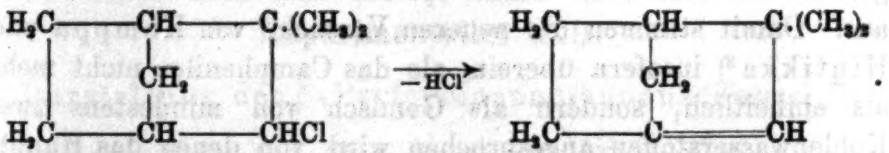
Fig. 2. β-Pericyclocamphanon.

der betreffenden Valenzen zum Ringschluß behoben sind. Durch die Verbindung der Kohlenstoffe II, III und IV zum Trimethylenring hat auch das Molekül einen viel höheren Grad

an Stabilität erlangt. Die Verbindung der Kohlenstoffe I und II erfolgt zwanglos und die Absättigung der zweiten freien Valenz von II wird durch Wanderung eines Wasserstoffs von III nach II bewirkt.

Aus den angeführten Beispielen geht offensichtlich hervor, daß im Camphermolekül an Kohlenstoffen, die zwei Ringen gemeinsam sind, das Auftreten einer Äthylenbindung behindert ist. Auch Wagner[1]) sprach für das β-Bornylen (Isocyclen) die Vermutung aus, daß der Kohlenwasserstoff tricyclisch sei; er zieht die Parallele zwischen der Bildung dieses Kohlenwasserstoffs und dem Übergang der Camphenylsäure (Camphenilolsäure) in Dehydrocamphenylsäure (Tricyclencarbonsäure). Auch er schreibt wie Bredt[2]) die Bildung dieser tricyclischen Verbindung stereochemischen Gründen zu, die der Entstehung einer Doppelbindung an Kohlenstoffen, die zwei Pentamethylenringen gemeinsam sind, hinderlich im Wege stehen.

Ob diese sterische Hemmung eine unbedingte ist, muß einstweilen dahingestellt bleiben. Das von Jagelki[3]) entdeckte Camphenilen machte scheinbar eine Ausnahme. Dieser Kohlenwasserstoff wurde durch Erhitzen von Camphenylchlorid mit Anilin erhalten. Nach Hintikka und Komppa[4]), welche die Versuche von Jagelki wiederholten, findet die Salzsäureabspaltung in folgender Weise statt:



Camphenilylchlorid — Camphenilen

Dasselbe Camphenilen scheinen Moycho und Zienkowsky[5]) beim Destillieren der Camphenilolsäure (Camphenilsäure) neben der Tricyclencarbonsäure erhalten zu haben. Es wäre also neben der normalen tricyclischen Verbindung ein

---

[1]) Ref. Chem.-Ztg. 1903, S. 721; vgl. auch Moycho u. Zienkowsky, Ann. Chem. 340, 26, 50 (1905).

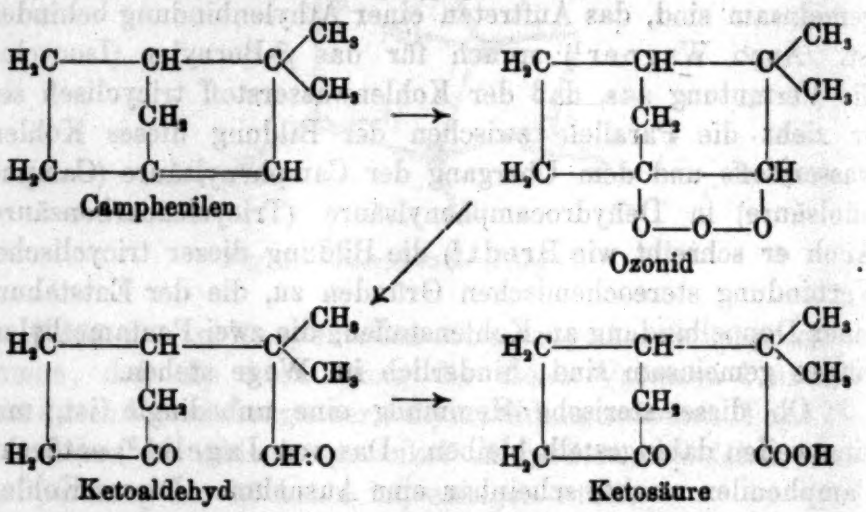
[2]) Ber. 35, 1286 (1902); Ann. Chem. 395, 29 (1913).

[3]) Ber. 32, 1502 (1899).

[4]) Ann. Chem. 387, 293 (1912).

[5]) Ann. Chem. 340, 53 (1905).

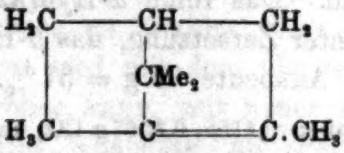
ungesättigter Kohlenwasserstoff entstanden mit einer Äthylenbindung an einer sterisch behinderten Stelle. Hintikka und Komppa sehen die Konstitution des Camphenilens als bewiesen an. Die genannten Autoren erhielten durch Ozonisieren einen Ketoaldehyd, $C_9H_{14}O_2$, der durch weitere Oxydation mit Ozon in eine Ketonsäure, $C_9H_{14}O_3$, überging:



Schon im Jahre 1908 äußerten sich Semmler und Bartelt[1]) dahin, daß Jagelkis Camphenilen mit Santen identisch sei, jedenfalls sei die Ähnlichkeit eine außerordentlich große. In demselben Sinne spricht sich auch Meerwein[2]) aus. Damit stimmen die neueren Versuche von Komppa und Hintikka[3]) insofern überein, als das Camphenilen nicht mehr als einheitlich, sondern als Gemisch von mindestens zwei Kohlenwasserstoffen angesprochen wird, von denen das Hauptprodukt mit dem natürlichen Santen identisch ist. Santen besitzt aber nach der von Semmler angenommenen Konstitution die Äthylenbindung an sterisch einwandfreier Stelle. Durch Pinakolinumlagerung hat sich das Camphenilen in diese zwanglose Atomgruppierung des Bornylentypus verwandelt. Das von Aschan[4]) als Begleiter des Cyclofenchens beobachtete α-Pinolen ist mit dem Camphenilen von Jagelki homolog und

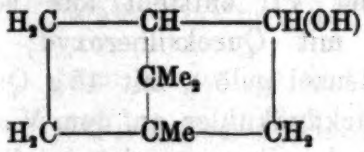
[1]) Ber. 41, 129 (1908).
[2]) Ann. Chem. 405, 134 (1914).
[3]) Chem. Centr. 1917, I, S. 640.
[4]) Ann. Chem. 387, 39 (1912).

stellungsisomer, es soll die gleiche Konstitution bezüglich Lage der Doppelbindung haben.

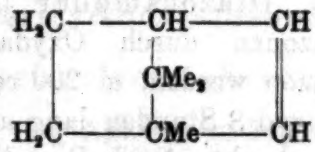


Die Konstitution dieses Kohlenwasserstoffs kann jedoch, wie Aschan selbst hervorhebt, noch nicht als bewiesen gelten.

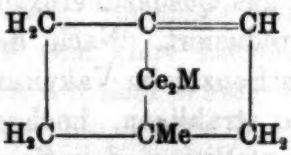
Es sei daran erinnert, daß aus Epiborneol[1]) durch Abspaltung von Wasser über den Xanthogensäureester nur Bornylen entsteht, aber kein isomeres Dehydrocamphan:



Epiborneol



Bornylen



Dehydrocamphan

Experimenteller Teil.

I. Darstellung des β-Pericyclocamphanons (Formel III).

A. Campherchinonhydrazon (Formel V).

Man löst 100 g reines Campherchinon in möglichst wenig Alkohol (ca. 150 g), erhitzt zum Sieden und gibt vorsichtig wegen der stürmischen Reaktion 45 g Hydrazinhydrat hinzu. Man kocht noch einige Minuten lang und läßt erkalten. Das α-Hydrazon fällt sofort aus und wird abgenutscht. Aus dem Filtrat erhält man durch Einengen der Lösung noch größere Mengen, meist ein Gemenge von α- und β-Hydrazon. Wünscht man reines β-Hydrazon, so verfahre man nach Forster.[2])

[1]) Dies. Journ. [2] 89, 255 (1914).
[2]) Journ. Chem. Soc. 97, 2156 (1910).

Beide Hydrazone sind unlöslich in Wasser und schwer löslich in Äther und Ligroin. Aus absolutem Alkohol erscheinen sie in glitzernden Nadeln. Das reine α-Hydrazon ist farblos und schmilzt bei 198° unter Zersetzung, das β-Hydrazon ist strohgelb (Schmp. 103°). Ausbeute 98 g = 37%.

0,1700, 0,1465 g gaben 0,4155, 0,3567 g CO_2 und 0,1457, 0,218 g H_2O.

0,1839 g gaben 25,3 ccm N bei 17° und 736 mm, 0,1965 g gaben 27,1 ccm N bei 18,5° und 736 mm und 0,1858 g gaben 25,6 ccm N bei 18° und 736 mm.

$C_{10}H_{16}N_2O$. Gef. f. C (66,58) +0,07, −0,18%; f. H (8,96) +0,63, +0,37%; f. N (15,58) +0,1, +0,06, +0,05%.

B. Diazocampher (Formel VI) entsteht aus beiden Hydrazonen durch Oxydation mit Quecksilberoxyd; 30 g Hydrazon werden, in 200 ccm Benzol gelöst, mit 45 g Quecksilberoxyd 8 Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gekocht. Nach Beendigung des Prozesses ist das Benzol hochgelb gefärbt und das Quecksilberoxyd zum Teil zu metallischem Quecksilber reduziert. Nach dem Absitzen filtriert man und vertreibt das Benzol im Vakuum. Der Diazocampher hinterbleibt in großen strahligen, hochgelben Krystallen, die aus Petroläther umkrystallisiert den Schmp. 74—75° zeigten. Ausbeute ca. 24 g Rohprodukt.

0,1629 g gaben 22,8 ccm N bei 17° und 728 mm.

$C_{10}H_{14}N_2O$. Gef. f. N (15,75) +0,03%.

C. β-Pericyclocamphanon (Formel III).

10 g feingepulverter Diazocampher werden mit 15 g bei 100° getrockneter Kupferbronze (Naturkupfer C) innig vermischt und dann in kleinen Portionen in eine tubulierte Retorte gebracht. Diese steckt man in eine ebenfalls tubulierte Kugelvorlage, auf deren Tubus ein langes Zweikugelrohr aufgesetzt wird. Mit fächelnder Flamme erhitzt man vorsichtig die Retorte. Das Cyclocamphanon sublimiert und setzt sich teilweise in prächtigen Dendriten im Retortenhalse fest. Die rückständige Bronze beseitigt man jedesmal aus der Retorte und sammelt sie. Sind die 10 g Diazocampher zersetzt, dann entfernt man das Cyclocamphanon mit einem Glasstabe aus dem Retortenhalse und der Vorlage, und bringt es in einen Kolben

mit angeschmolzener Vorlage, um später größere Mengen davon zu destillieren. Retorte, Vorlage und Kugelrohr spült man mit Äther aus und extrahiert mit demselben Äther die gebrauchte Kupferbronze im Soxhlet. Das hierdurch gewonnene Pericyclocamphanon wird mit dem übrigen destilliert. Die gebrauchte Kupferbronze kann, mit neuer vermischt, wieder benutzt werden. Die Ausbeute an Pericyclocamphanon ist wechselnd. Siedep. 205—207°; Schmp. 166—168° nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther.

0,171 g gaben 0,5001 g CO_2 und 0,1492 g H_2O.

$C_{10}H_{14}O$. Gef. f. C (79,92), −0,16%; f. H (9,42), +0,34%.

II. Abkömmlinge des β-Pericyclocamphanons.

1. Semicarbazon des β-Pericyclocamphanons.

3,5 g Pericyclocamphanon, in 15 g Alkohol gelöst, wurden mit einer Lösung von 2,6 g Semicarbazidchlorhydrat und 2,3 g Kaliumacetat in Wasser vermischt und durch Zugabe von Wasser bzw. Alkohol eine klare Lösung herbeigeführt. Nach zweistündigem Kochen auf dem Wasserbade am Rückflußkühler war am anderen Tage die größte Menge des Semicarbazons auskrystallisiert. Der Rest, mit Wasser ausgefällt, wurde aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Das Semicarbazon bildet feine Nädelchen vom Schmp. 243—244° bei schnellem Erhitzen.

0,1007 g gaben 18,2 ccm N bei 16° und 738 mm.

$C_{11}H_{17}ON_3$. Gef. f. N_2 (20,28) +0,35%.

Durch Spaltung des Semicarbazons gewinnt man das β-Pericyclocamphanon zurück. Man löst das Semicarbazon in verdünnter Salzsäure und destilliert mit Wasserdampf. Das Produkt wurde in Äther getrocknet und aus Petroläther umkrystallisiert. Es besitzt einen milden Camphergeruch und schmilzt, wie das Ausgangsprodukt, bei 166—167°.

2. β-Pericyclocamphanon-hydrobromid (Formel VII).

Man löst β-Pericyclocamphanon in einer Druckflasche in einem Überschuß von Eisessig–Bromwasserstoffsäure und läßt 2 Tage lang stehen. Dann gießt man auf Eis, wodurch sofort ein Niederschlag ausfällt, der nach dem Schmelzen des Eises

abgenutscht und mit Wasser gewaschen wird. Das Hydrobromid ist unlöslich in Wasser, dagegen spielend leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln. Aus verdünnter Essigsäure krystallisiert es in weißen Dendriten vom Schmelzpunkt 113—114°.

0,1973 g gaben 0,3319 g AgBr.

$C_{10}H_{15}OBr$. Gef. f. Br (61,54) −0,56%.

Im 1 dcm-Rohr dreht das Hydrobromid in Benzollösung bei p = 11,95 und $d_4^{15} = 0{,}9273$ $\alpha_D = +1{,}5°$. Daraus berechnet $[\alpha]_D^{15} = +13{,}23°$.

Bei der Reduktion des Hydrobromids mit Eisessig und Zinkstaub erhält man ein nach Campher riechendes Rohprodukt, das bei 168—171° schmilzt. Das hieraus erhaltene Semicarbazon zeigte am gleichen Thermometer denselben Schmelzpunkt wie Camphersemicarbazon, nämlich 246—248°. Eine Mischprobe ergab keine Depression, ein Beweis, daß bei der Reduktion Campher entstanden war.

3. Dibromid aus β-Pericyclocamphanon, $C_{10}H_{14}Br_2O$.

Dieser Körper soll nach Angeli[1]) durch Addition von Brom an das vermeintlich ungesättigte Camphenon entstehen. Nach der Angelischen Vorschrift haben wir aber unverändertes Cyclocamphanon zurückerhalten. Aus den im theoretischen Teil angeführten Gründen ist anzunehmen, daß die Verbindung durch Substitution entstanden ist. Zum Beweise wurde Cyclocamphanon, in Schwefelkohlenstoff gelöst, mit 1 Mol. Brom im geschlossenen Rohr mehrere Wochen lang dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt. Beim Öffnen entwich Bromwasserstoff. Das nach dem Verjagen des Lösungsmittels zurückbleibende Produkt zeigte vollkommen die Eigenschaften, die Angeli seinem Dibromid zuschreibt. Die harzige Masse wurde in wenig Petroläther gelöst. Nachdem dieser verdunstet war, erschienen kleine Kryställchen, die durch Abpressen auf Ton von braunem Öl befreit wurden. Aus Ligroin umkrystallisiert bildete das Dibromid farblose Nadeln vom Schmp. 56—58°. (Angeli gibt für sein Dibromid den Schmp. 58—59° an.)

[1]) Gazz. Chim. 26, II, 49 (1896).

III. Darstellung des β-Pericyclocamphans.

A. β-Pericyclocamphanonhydrazon (Formel VIII).

15 g über das Semicarbazon gereinigtes β-Pericyclocamphanon wurden mit 8 g Hydrazinhydrat 8 Stunden lang im Bombenrohr auf 190° erhitzt. Die obere Schicht wurde in Äther aufgenommen, gewaschen und über Pottasche scharf getrocknet. Nach dem Abtreiben des Äthers läßt sich das Hydrazon im Vakuum unzersetzt destillieren. Siedep. 143 bis 148° bei 33 mm. Schmelzpunkt um 45°. Das Hydrazon ist eine farblose, wachsartige Masse, die an der Luft zerfließt. Ausbeute ca. 14 g.

0,2955 g gaben 44,4 ccm N bei 21° und 747 mm.

$C_{10}H_{16}N_2$. Gef. f. N (17,07) −0,24%.

B. Pericyclocamphan (Formel IV).

8 g des vollständig trockenen Hydrazons wurden mit 0,8 g Natrium in 10 ccm absolutem Alkohol im geschlossenen Rohre 18 Stunden lang auf 190° erhitzt. Darauf wurde in $^3/_4$ Liter Wasser gegossen, worauf sich das Cyclocamphan in Flocken abschied. Nach der Reinigung durch Wasserdampfdestillation wurde in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung getrocknet und der Kohlenwasserstoff nach dem Verjagen des Äthers über Natrium destilliert. Der abgedunstete Äther ist infolge der Flüchtigkeit des Kohlenwasserstoffs vollkommen mit Pericyclocamphan gesättigt. Ausbeute 6 g. Siedep. 150 bis 152°. Schmp. 117—118°.

0,2158, 0,1908 g gaben 0,6949, 0,6180 g CO_2 u. 0,2997, 0,2036 g H_2O.

$C_{10}H_{16}$. Gef. f. C (88,14) −0,32, +0,29%; f. H (11,87) +0,05, +0,08%.

Dieser außerordentlich leicht zugängliche, optisch inaktive Kohlenwasserstoff ist fast noch flüchtiger als Camphan. In geschlossenem Glase aufbewahrt, sublimiert er an der Wandung in klaren, tetraedrischen Krystallen. In Chloroform oder Schwefelkohlenstoff gelöst, addiert das Cyclocamphan kein Brom.

IV. Reduktion des β-Pericyclocamphanons zum β-Pericyclocamphanol und Darstellung einiger Abkömmlinge.

1. β-Pericyclocamphanol (Formel IX).

β-Pericyclocamphanon wird in der zehnfachen Gewichtsmenge absoluten Alkohols gelöst und nach und nach etwas mehr als die gleiche Gewichtsmenge Natrium hinzugefügt. Man erwärmt noch einige Zeit lang auf dem Wasserbade und schickt dann einen Dampfstrom hindurch. Das Rohprodukt wird in Äther aufgenommen, getrocknet und nach dem Abdunsten des Äthers destilliert (Siedep. 205—208°). Aus Ligroin (Siedep. 25—45°) erscheint das Cyclocamphanol in farblosen Dendriten vom Schmp. 174—176°. Es besitzt einen eigentümlich muffigen Geruch.

0,1932 g gaben 0,5581 g CO_2 und 0,189 g H_2O.

$C_{10}H_{16}O$. Gef. f. C (78,86) −0,08%; f. H (10,62) −0,32%.

In 1 dm-Rohr dreht das Cyclocamphanol in Benzollösung bei p = 5 und $d_4^{20} = 0{,}8818$ um $\alpha_D = +1{,}75°$. Daraus:

$$[\alpha]_D^{20} = +39{,}69°.$$

2. β-Pericyclocamphanol-Phenylurethan (Formel X).

β-Pericyclocamphanol wurde in wenig Ligroin gelöst und mit der gleichen Gewichtsmenge Phenylisocyanat stehen gelassen. Nach einigen Tagen erschien das Urethan in feinen Nadeln. Schmp. 106—108°.

0,1995 g gaben 0,5483 g CO_2 und 0,1428 g H_2O.

$C_{17}H_{21}NO_2$. Gef. f. C (75,21) −0,21%; f. H (7,81) +0,2%.

Verseift man das Urethan mit alkoholischer Kalilauge und schickt dann Wasserdampf hindurch, so erhält man das Cyclocamphanol zurück. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Petroläther schmolz letzteres bei 174—176°.

3. β-Pericyclocamphanol-Xanthogensäuremethylester (Formel XI).

2,5 g Pericyclocamphanol wurden in absolut ätherischer Lösung mit 0,4 g Natrium zusammengebracht und der Kolben

mit Natronkalk–Chlorcalciumrohr verschlossen. Die Natriumverbindung bildet sich relativ schwer. Nachdem alles Natrium aufgezehrt war, fiel auf Zusatz von 2,5 g Schwefelkohlenstoff das gelbe Natriumxanthogenat aus. Dasselbe wurde abgenutscht, mit absolutem Äther gewaschen und, sogleich in trocknem Toluol suspendiert, mit 5 g Jodmethyl 12 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht.[1]) Das Toluol wurde dann im Vakuum entfernt. Der Rückstand erschien aus Ligroin in farblosen Nädelchen vom Schmp. 49—51°. Ausbeute: 3 g.

0,2001 g gaben 0,3855 g $BaSO_4$ (nach Carius).

$C_{12}H_{18}S_2O$. Gef. f. S. (26,14) +0,32%.

4. β-Pericyclocamphylchlorid (Formel XII).

5 g Pericyclocamphanol wurden allmählich in einen Kolben eingetragen, in dem 6,8 g Phosphorpentachlorid mit 30 ccm Petroläther (Siedep. 25—45°) übergossen waren. Nach Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung wurde die klare Lösung fünfmal mit Wasser gewaschen und über Sulfat getrocknet. Das Ligroin wurde in flacher Schale an der Luft abgedunstet. Das zurückbleibende Chlorid bildet farblose Dendriten, schmilzt unscharf bei 130°. Es ist in allen organischen Lösungsmitteln so leicht löslich, daß Umkrystallisieren ausgeschlossen ist. Beim Erhitzen spaltet das Chlorid Salzsäuregas ab.

5. Pericyclocamphanol–Methyläther (Formel XIII).

15 g Pericyclocamphanol wurden mit 2,3 g Natrium in absolutem Äther versetzt. Nach dem Verschwinden des Natriums wurden durch einen aufgesetzten Rückflußkühler 15 g Dimethylsulfat vorsichtig zugesetzt (Abzug!). Es ist zweckmäßig, das Dimethylsulfat mit absolutem Äther zu verdünnen. Es fällt sogleich Natriumsulfat aus und der Äther kommt zum Sieden. Durch ein Wasserbad hält man die Temperatur noch 2 Stunden lang auf ca. 40° und läßt über Nacht stehen. Dann bringt man die ätherische Lösung in einen hohen Standzylinder und schüttelt mit 250 ccm starker wäßriger Kalilauge, bis eine Probe nach dem Verdunsten des Äthers keine Schwefel-

[1]) Vgl. Tschugaeff, Ber. 32, 3332 (1897); Ann. Chem. 388, 280 (1912).

säurereaktion mehr gibt. Darauf trennt man den Äther von der Kalilauge, wäscht mit Wasser und trocknet über Chlorcalcium. Nach dem Verjagen des Äthers destilliert man den Methyläther des β-Pericyclocamphanols dreimal über Natrium bei gewöhnlichem Druck und zuletzt im Vakuum. Siedep. 189 bis 190° unter gewöhnlichem Druck und 79—80° bei 16 mm. Wasserhelle Flüssigkeit von unangenehmem Geruch.

0,1732 g gaben 0,5063 g CO_2 und 0,1688 g H_2O.

$C_{11}H_{18}O$. Gef. f. C (79,43) +0,29%; f. H (10,95) −0,05%.

Der Methyläther des β-Pericyclocamphanols dreht im 0,5 dm-Rohr bei $d_4^{14} = 0{,}9421$ und 20°. $\alpha_D = +27{,}3°$.

$$[\alpha]_D^{20} = +57{,}957°.$$

Der nach dem gleichen Verfahren dargestellte Methyläther des d-Borneols wurde zur refraktometrischen Bestimmung als Vergleichsobjekt herangezogen. Siedep. 193—194° (760 mm) und 76—77° (14 mm).

0,2 g gaben 0,5772 g CO_2 und 0,2177 g H_2O.

$C_{11}H_{20}O$. Gef. f. C (78,47) +0,26%; f. H (12,0) +0,18%.

Der Bornylmethyläther dreht im 0,5 dm-Rohr bei $d_4^{14} = 0{,}9261$ und 20°. $\alpha_D = +26{,}66°$.

$$[\alpha]_D^{20} = +57{,}57°.$$

Zur Bestimmung der Molekularrefraktion wurde das Refraktometer nach Pulfrich (Neukonstruktion) der Firma Zeiss in Jena benutzt, und zwar mit Prisma Ia ($N_D = 1{,}622$). Die Bestimmungen sind ausgeführt beim Lichte der Linie D des Spektrums. Zur Erzielung einer gleichmäßigen Temperatur wurde durch den Heizapparat ein konstanter Leitungswasserstrom geschickt.

a) Molekularrefraktion des Bornylmethyläthers (Siedep. 193—194°).

Temperatur: 14,1°. Abgelesener Winkel: 48° 51'.
Brechungsindex n_D unkorr. = 1,46481.
Temperaturkorrektion (in Einheiten der 5. Dezimale von n): = 1,89.[1])
n_D korr.: = 1,46479.

[1]) Nach Tabelle in „Roth u. Eisenlohr, Refraktom. Hilfsbuch".

Gleichung der Molekularrefraktion:

$$\frac{M}{d} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}.$$

M (Molekulargewicht) = 168,16.

$d_4^{14,1}$ (spez. Gew.) = 0,926104.[1])

$M_{Na}^{14,1}$ f. $C_{11}H_{20}O<$: Gef. 50,18. Ber. 50,24.

Dieser Wert ist mit der Theorie gut übereinstimmend und beweist, daß in diesem Borneolderivat keine Doppelbindung enthalten ist. Brühl[2]) fand seinerzeit für $M_{Na}^{23,4}$ = 50,59 und berechnete nach den damals gültigen Tabellen 50,31.

b) Molekularrefraktion des β_1-Pericyclocamphanolmethyläthers.

Temperatur: 14,1°. Abgelesener Winkel: 43° 41′.

n_D = 1,46561 unkorr.

n_D = 1,4654 korr. $d_4^{14,1°}$ = 0,942078.

M = 166,14.

Molekularrefraktion für $C_{11}H_{18}O<$: Gef. 48,8156. Ber. 48,041.

Wie schon im theoretischen Teil erörtert ist, deutet diese Abweichung um 0,77 von der Berechnung auf das Vorhandensein eines Dreierringes hin, da dieser nach den bisherigen Messungsergebnissen eine Exaltation von +0,65—0,85 hervorruft.[3])

---

[1]) Ermittelt in großem Wasserbade unter Turbinieren bei 14,1° vermittelst eines Sprengelschen Pyknometers.

[2]) Ber. 24, 3704 (1891).

[3]) Herr Kollege v. Auwers hatte die Liebenswürdigkeit, den Pericyclocampholmethyläther einer vollständigen refraktometrischen Untersuchung zu unterziehen. Er fand dabei folgende Daten:

$d_4^{15,5}$ = 0,9462.

n_α = 1,46453, n_D = 1,46453, n_β = 1,47290, n_γ = 1,47765 bei 14,5°.

Daraus ergibt sich:

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. f. $C_{11}H_{18}O<$	47,84	48,04	0,70	1,16
Gef.	48,50	48,70	0,75	1,17
EM.	+0,66	+0,66	+0,05	+0,01

Bredt.

V. Darstellung und Abbau des β-Pericyclocamphanonoxims.

1. β-Pericyclocamphanonoxim (Formel XIV).

Das Oxim wurde nach der beim Campher bewährten Auwersschen Vorschrift[1]) bereitet. 10 Teile des Pericyclocamphanons wurden in der 10—20fachen Menge Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 10 Teilen Hydroxylaminchlorhydrat und 17 Teilen Ätznatron in wenig Wasser versetzt. Dann wurde durch Zugabe von Wasser bzw. Alkohol eine klare Lösung geschaffen und mehrere Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gekocht. Darauf wurde der Alkohol abgedampft, Wasser zugegeben und das Oxim mit Kohlensäure ausgefällt. Aus Ligroin erscheint es in großen rechteckigen Tafeln, die bei 80° teilweise flüssig werden und bei 127° endgültig schmelzen. Durch fraktionierte Krystallisation wurden aus schwach verdünntem Alkohol geringe Mengen feiner Nädelchen erhalten, die um 85° schmolzen. Der Rest erschien in großen Blättern, die aber nicht einheitlich waren, sondern ebenfalls das obige Verhalten zeigten. Offenbar handelt es sich um stereoisomere Gemenge. Das Oxim besitzt den typischen Geruch jener Körperklasse.

0,1944 g gaben 0,5162 g CO_2 und 0,1628 g H_2O.

0,1894 g gaben 14,8 ccm N bei 12,5° und 733 mm, 0,1765 g gaben 13,6 ccm N bei 19° und 748 mm und 0,1748 g gaben 13,4 ccm N bei 21° und 748 mm.

$C_{10}H_{15}NO$. Gef. f. C (72,64) −0,22%; f. H (9,17) +0,207%; f. N (8,498) +0,288, +0,21, +0,12%.

2. Cyclocampholensäurenitril (Formel XV).

Statt der Methode von Nägeli[2]) wurde zur Wasserabspaltung das bequemere Verfahren von Tiemann[3]) angewandt, zumal da die Benutzung von Acetylchlorid wegen des Dreierringes nicht ganz unbedenklich erschien. β-Pericyclocamphanonoxim wurde in verdünnter Schwefelsäure (spez. Gew. 1,18) gelöst und sogleich ein Wasserdampfstrom hindurchgeschickt. Das Nitril geht rein weiß über, wird in Äther aufgenommen und

[1]) Ber. 22, 604 (1889). [2]) Ber. 16, 2981 (1883).
[3]) Ber. 29, 3006 (1896).

getrocknet. Nach dem Abtreiben des Äthers destilliert man im Vakuum (Siedep. 111—111,5° bei 17 mm). Das Nitril ist eine zähe, paraffinartige Masse von nicht unangenehmem Geruch. Schmp. um 78—80°.

0,1735 g gaben 0,5205 g CO_2 und 0,1424 g H_2O.
0,1921 g gaben 15,9 ccm N bei 17° und 736 mm.

$C_{10}H_{13}N$. Gef. f. C (81,56) +0,26%; f. H (8,92) +0,25%; f. N (9,52) +0,17%.

3. Cyclocampholensäure (Formel XVI).

Die Verseifung des Nitrils zur Säure gelingt relativ schwer. Am zweckmäßigsten verteilt man eine größere Menge Nitril auf verschiedene Schießrohre und erhitzt 4—5 Tage lang mit einem Überschuß an 25 prozent. alkoholischer Kalilauge auf 100°. Das etwa unveränderte Nitril und den Alkohol entfernt man aus der alkalischen Lösung mit Wasserdampf. Im Rückstande fällt man die Säure durch schwaches Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure bei höchstens 3—4°. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus schwach verdünntem Alkohol schmilzt die Säure bei 108—110°. Sie erscheint in farblosen, glänzenden Blättern und ist sehr leicht löslich in allen Solventien außer Wasser.

0,144 g brauchten zu ihrer Neutralisation 8,65 ccm n/10-NaOH. Berechnet für eine einbasische Säure $C_{10}H_{14}O_2$: 8,69 ccm.
0,1514, 0,1661 g gaben 0,4010, 0,4301 g CO_2 u. 0,1091, 0,1238 g H_2O.

$C_{10}H_{14}O_2$. Gef. f. C (72,23) +0,0, +0,03%; f. H (8,51) −0,45, +0,025%.

4. Cyclocampholensäureäthylester.

Zum Zwecke der refraktometrischen Bestimmung wurde der Äthylester der Cyclocampholensäure dargestellt. In absolut ätherischer Lösung konnte das Ammoniumsalz der Cyclocampholensäure gefällt und dieses in wäßriger Lösung zum Silbersalz umgesetzt werden. Die Silberbestimmung ergab:

0,3644 g gaben 0,1425 g Ag.

$C_{10}H_{13}O_2Ag$. Gef. f. Ag (39,52) −0,42%.

Das gut getrocknete Silbersalz wurde mit Jodäthyl im Überschuß 4 Stunden lang im Rohr auf 100° erhitzt. Dann wurde mit Äther aufgenommen, vom Jodsilber abfiltriert und

die ätherische Lösung mit wäßriger Thiosulfatlösung ausgeschüttelt, getrocknet und der Äther verjagt. Der Ester ist eine wasserhelle Flüssigkeit vom Siedep. 111—112° bei 14,5 mm.

0,1864 g gaben 0,5055 g CO_2 und 0,1549 g H_2O.

$C_{12}H_{18}O_2$. Gef. f. C (74,17) −0,21%; f. H (9,34) −0,04%.

Der Ester dreht im 0,5 dm-Rohr bei 12° und $d_4^{11,5}$ = 0,9794 um −51,9°. Daraus:

$$[\alpha]_D^{11,5} = -105,98°.$$

Die Molekularrefraktion ergab:

Temperatur: 11,4°. n_D korr. 1,47376. M = 194,14.
$d_4^{11,4}$ = 0,979357.

Ber. f. $C_{12}H_{18}O<O''$ ⌐	f. M	= 54,401
	Gef.	= 55,6864
	EM	= 1,285

Herr v. Auwers hatte die Güte, auch diesen Körper einer vollständigen refraktometrischen Untersuchung zu unterziehen:

$d_4^{13,45}$ = 0,9773. — n_α = 1,46941. n_D = 1,47285. n_β = 1,48018. n_γ = 1,48675 bei 13,45°.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. f. $C_{12}H_{18}O<O''$ ⌐		54,13	54,40	0,92	1,49
	Gef.	55,36	55,71	1,09	1,75
	EM	+1,23	+1,31	+0,17	+0,26

Hierzu schreibt v. Auwers: „Die hier beobachtete starke Exaltation ist auf Rechnung der Konjugation des Dreierringes mit der Doppelbindung zu setzen. Das stimmt sehr gut zu den Beobachtungen am Sabinen:

wo EM_α = + 1,33, EM_D = + 1,36 und $EM_\gamma - M_\alpha$ = + 0,23 oder 19% (statt 17% hier) gefunden worden ist.

Alles in allem kann man sagen, daß das spektrochemische Verhalten des Körpers in vortrefflichem Einklang zu der angenommenen Konstitution steht und ein Argument zu ihren Gunsten ist."

5. Cycloisocamphoronsäure (Formel XVII).

8 g Cyclocampholensäure wurden mit Sodalösung neutralisiert und mit 150 ccm Wasser verdünnt. Zu dieser Lösung, die sowohl außen mit Eis gekühlt als auch innen durch eingeworfene Eisstückchen auf +3—4° gehalten wurde, ließ man unter energischem Rühren eine 2 prozent. Permanganatlösung tropfen, bis dieselbe nicht mehr entfärbt wurde. Nach dem Absitzen des Mangansuperoxyds wurde filtriert, mit Kohlensäure abgesättigt und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Dann wurde in möglichst wenig Wasser aufgenommen, nochmals filtriert und die klare Lösung nach dem Absättigen mit Ammonsulfat 15—20 mal mit Essigester ausgeschüttelt. (Nach mehrmaligem Ausschütteln dunstet man den Essigester ab und benutzt ihn zu neuen Extraktionen.) Nach dem Verjagen des Essigesters hinterbleibt eine krystalline, aber noch etwas klebrige Masse. — Wurde nur die auf Dihydrodioxysäure berechnete Menge Permanganatlösung zugegeben, so hinterblieb eine sirupöse Masse, die nicht fest wurde. Der Sirup wurde deshalb in Wasser gelöst und mit Chromsäuregemisch 2 Tage lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Absättigen mit Ammonsulfat und dem Extrahieren hinterblieb der gleiche Körper, der oben durch vollständige Permanganatoxydation direkt erlangt wurde. — Der Körper ließ sich wie eine Camphoronsäure aus Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 umkrystallisieren. Nach dem Abpressen auf Ton und nochmaligem Umkrystallisieren aus Essigester mit etwas Alkohol wurde der Schmp. auf 228—230° festgelegt (bei raschem Erhitzen). Die Säure krystallisiert in feinen farblosen Schüppchen.

0,1269 g brauchten zu ihrer Neutralisierung 17,2 ccm n/10-NaOH. Berechnet für eine dreibasische Säure $C_9H_{12}O_6$: 17,55 ccm. In dieser, durch die Titration neutralisierten Lösung wurde mit Silbernitrat das Silbersalz gefällt.

0,2899 g gaben 0,173 g Ag.

$C_9H_9O_6Ag_3$. Gef. f. Ag (60,3) −0,62%.

Die Elementaranalyse ergab:

0,1688, 0,1660 g gaben 0,311, 0,3041 g CO_2 u. 0,0844, 0,084 g H_2O.

$C_9H_{12}O_6$. Gef. f. C (49,98) +0,26, −0,02%; f. H (5,61) +0,01, +0,05%.

Aachen, April 1917.

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.

Über die Bromierung der beiden Naphtylamine;

von

Hartwig Franzen und Erling Aaslund.

Es ist bekannt, daß bei der Bromierung des Anilins die Wasserstoffatome in den Stellungen 2, 4 und 6 substituiert werden, und daß das 2,4,6-Tribromanilin der weiteren Substitution durch Brom einen erheblichen Widerstand entgegensetzt. Da die Ermittlung der Substituentenanzahl, die sich leicht in ein Molekül einführen läßt, für die Kenntnis der Affinitätsverteilung eine gewisse Bedeutung besitzt, haben wir untersucht, wieviel Kernwasserstoffatome der beiden Naphtylamine sich auf indirektem Wege durch Brom ersetzen lassen.

Zur Einführung der Bromatome benutzten wir die Methode, welche von dem einen von uns, gemeinsam mit Eidis[1]) und mit Henglein[2]) in Anlehnung an eine Beobachtung von Hantzsch[3]) weiter ausgearbeitet wurde. Die Naphtylamine oder Bromnaphtylamine werden in ihre Benzylidenverbindungen verwandelt, an diese Brom addiert und die Dibromide durch Pyridin oder kochenden Alkohol umgelagert, wobei dann unter Wanderung des am Stickstoff sitzenden Bromatoms kernbromierte Naphtylamine entstehen.

Auf diesem Wege sind von dem einen von uns, gemeinschaftlich mit Eidis, schon zwei Bromatome in das 2-Naphtylamin eingeführt und das 1,6-Dibrom-2-naphtylamin erhalten worden. Seine Benzylidenverbindung gibt ein Dibromid, welches beim Verkochen mit Alkohol aber unverändertes 1,6-Dibrom-

[1]) Dies. Journ. [2] 88, 755 (1913).
[2]) Dies. Journ. [2] 91, 245 (1915).
[3]) Ber. 23, 2774 (1890).

2-naphtylamin zurückliefert; eine Wanderung des Broms in den Kern erfolgt also unter diesen Umständen nicht. Es lassen sich auf diesem Wege aber doch drei Bromatome in das 2-Naphtylamin einführen, wenn man vom Benzyliden-1-brom-2-naphtylamin ausgeht, Brom anlagert, durch Pyridin umsetzt, wieder Brom anlagert und nun mit Alkohol verkocht; alle Operationen werden in derselben Flüssigkeitsmenge vorgenommen, ohne eines der auftretenden Zwischenprodukte zu isolieren. Es entsteht ein Tribrom-2-naphtylamin, welches mit dem von Claus und Philipson[1]) durch direktes Bromieren von 1-Brom-2-naphtylamin und von 1,6-Dibrom-2-naphtylamin gewonnenen identisch ist. Mit der Konstitution dieses Tribromkörpers beschäftigten sich Claus und Jaeck[2]), welche zu dem Ergebnis kamen, daß 1,4,6-Tribrom-2-naphtylamin vorläge. Der von diesen beiden Forschern geführte Konstitutionsbeweis ist jedoch in bezug auf das dritte eingeführte Bromatom ganz unsicher; sicher ist nur, daß das zuletzt eingeführte in der 3- oder 4-Stellung sitzt.

Das 1,6,?-Tribrom-2-naphtylamin bildet, ebenso wie das 2,4,6-Tribromanilin, keine Benzylidenverbindung mehr. Zur Gewinnung eines Tetrabrom-2-naphtylamins wurde deshalb vom Benzyliden-2-naphtylamin ausgegangen, Brom angelagert, mit Pyridin umgesetzt und das Verfahren noch zweimal wiederholt; dann wurde nochmals bromiert und schließlich mit Alkohol verkocht. Alle Operationen wurden in derselben Flüssigkeitsmenge ohne Isolierung von Zwischenprodukten vorgenommen. Als Endprodukt wurde anstatt des erwarteten Tetrabromderivates 1,6,?-Tribrom-2-naphtylamin in sehr guter Ausbeute erhalten. Mehr als drei Bromatome lassen sich also nicht mit Leichtigkeit in das 2-Naphtylamin einführen.

Das 2,4-Dibrom-1-naphtylamin, welches schon von Meldola[3]) auf einem anderen Wege gewonnen wurde, läßt sich ausgehend vom Benzyliden-1-naphtylamin nach der weiter oben geschilderten Methode in recht guter Ausbeute erhalten. Der erstere Körper liefert eine Benzylidenverbindung, aus welcher

[1]) Dies. Journ. [2] 43, 56 (1891).
[2]) Dies. Journ. [2] 58, 13 (1898).
[3]) Ber. 12, 1961 (1879).

sich aber kein reines Dibromid gewinnen ließ. Es wurde nun versucht, in der im experimentellen Teil geschilderten Weise ein Tribrom-1-naphtylamin zu erhalten, aber vergeblich; weiter als bis zum 2,4-Dibrom-1-naphtylamin ließ sich die Bromierung nicht treiben.

Aus der vorliegenden Untersuchung folgt, daß sich in das 1-Naphtylamin mit Leichtigkeit nur zwei und in das 2-Naphtylamin nur drei Bromatome einführen lassen; der weiteren Substitution durch Brom wird ein erheblicher Widerstand entgegengesetzt. Diese Regel dürfte auch für die Einführung anderer Substituenten in die Naphtylamine Geltung haben.

Experimentelles.

Benzyliden-1,6-dibrom-2-naphtylamin.

22,6 g 1,6-Dibrom-2-naphtylamin werden mit 9 g Benzaldehyd eine Stunde lang auf dem siedenden Wasserbade erhitzt und die Masse nach dem Erkalten aus Alkohol umkrystallisiert. Feine, gelbe Nadeln, die bei 101—103° schmelzen. Ausbeute: 75% der berechneten.

I. 0,1560 g gaben 0,1510 g AgBr.
II. 0,2310 g gaben 0,2210 g AgBr.

	Berechnet für $C_{17}H_{11}NBr_2$:	Gefunden: I.	II.
Br	41,12	41,41	40,90%.

Benzyliden1,6-dibrom-2-naphtylamindibromid.

19,5 g (50 MM) Benzyliden-1,6-dibrom-2-naphtylamin werden in 200 ccm Chloroform gelöst und unter Kühlung eine Lösung von 8 g Brom (50 MM) in 100 ccm Chloroform unter Rühren hinzugefügt, wobei darauf geachtet wird, daß die Temperatur nicht über 10° steigt. Das Ganze erstarrt zu einem dunkelgrauen Brei, der abgesaugt, mit Chloroform gewaschen und getrocknet wird. Dunkelgraues Pulver. Ausbeute 16 g, entsprechend 57% der berechneten.

0,2063 g gaben 4,6 ccm N bei 16° und 738 mm.
0,4920 g gaben 11,2 ccm N bei 16° und 738 mm.
0,2815 g gaben 0,3840 g AgBr.
0,2770 g gaben 0,3900 g AgBr.

	Berechnet für $C_{17}H_{11}NBr_4$:	Gefunden:	
N	2,5	2,5	2,6 %
Br	58,31	58,39	58,80 „ .

Durch Kochen mit Alkohol ließ sich der Körper nicht umlagern. Er verwandelte sich in ein graues Pulver; die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhaltenen schwach rötlichen Nadeln zeigten den Schmp. 119—120° des 1,6-Dibrom-2-naphtylamins.

1,6,?-Tribrom-2-naphtylamin.

78 g Benzyliden-1-brom-2-naphtylamin werden in 200 ccm Chloroform gelöst und tropfenweise unter Rühren und Kühlen mit Eis eine Lösung von 43,5 g Brom in 100 ccm Chloroform hinzugefügt. Die Temperatur darf dabei nicht über 30° steigen. Der dicke, braungelbe Brei von Benzyliden-1-brom-2-naphtylamindibromid wird mit 20 g Pyridin versetzt, wobei sich unter schwacher Erwärmung eine braungelbe Lösung bildet. Diese wird nun genau ebenso, wie weiter oben geschildert, wieder mit einer Lösung von 43,5 g Brom in 100 ccm Chloroform versetzt, der dicke Niederschlag abgesaugt, mit Chloroform gewaschen und mit absolutem Alkohohol einige Zeit lang gekocht, wobei er sich in ein dunkelgraues Pulver verwandelt. Dieses wird abgesaugt, unter Zusatz von Ammoniak in viel heißem Alkohol gelöst, die Lösung in viel kaltes Wasser gegossen und der rötliche, flockige Niederschlag aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Kleine, schwach rötliche Krystallaggregate vom Schmp. 141°. Ausbeute 28 g, entsprechend 32% der Theorie.

I. 0,1840 g gaben 0,2670 g AgBr.
II. 0,2630 g gaben 0,3910 g AgBr.

	Berechnet für $C_{10}H_6NBr_3$.	Gefunden: I.	II.
Br	63,16	62,51	62,72 %.

Das 1,6,?-Tribrom-2-naphtylamin läßt sich nicht mit Benzaldehyd zu einer Benzylidenverbindung vereinigen.

38 g Tribrom-2-naphtylamin (100 MM) wurden mit 12 g Benzaldehyd (100 MM = 10,6 g) eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt; es bildete sich weder eine homogene Schmelze, noch war eine Wasserabspaltung zu bemerken. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurden schwach rötliche Blättchen erhalten, die bei 143—144° schmolzen. Ausbeute 30 g. Es lag unverändertes Tribrom-2-naphtylamin vor.

38 g Tribrom-2-naphtylamin wurden mit 12 g Benzaldehyd $^1/_2$ Stunde lang auf 140—150° erhitzt, wobei sich eine homogene, dunkle Schmelze bildete. Die beim Erkalten harzig erstarrende Masse wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Rotes, krystallines Pulver, welches bei 100—105° zusammensinterte. Ausbeute 5 g.

I. 0,1150 g gaben 0,1010 g AgBr.
II. 0,1295 g gaben 0,1050 g AgBr.

	Berechnet für $C_{17}H_{10}NBr_3$:	Gefunden: I.	II.
Br	51,7	37,44	38,00 %.

Versuch zur Gewinnung von Tetrabrom-2-naphtylamin.

231 g Benyliden-2-naphtylamin (1000 MM) wurden in 700 ccm Chloroform gelöst und unter Rühren und Kühlen mit Eis eine Lösung von 160 g Brom (1000 MM) in 100 ccm Chloroform derart zufließen gelassen, daß dabei die Temperatur nicht über 30° stieg. Nach zweistündigem Stehen wurden in den dicken, gelben Brei 79 g Pyridin (1000 MM) eingerührt; unter schwacher Temperaturerhöhung ging alles mit dunkler Farbe in Lösung. Das ganze Verfahren wurde noch zweimal wiederholt. Dann wurden nochmals 160 g Brom eingerührt, wobei sich nur ein ganz geringfügiger Niederschlag abschied. Die Lösung wurde nach Zusatz von 500 ccm Alkohol einige Zeit lang am Rückflußkühler gekocht; am nächsten Tage hatte sich ein dicker Krystallbrei abgeschieden, der abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen und getrocknet wurde. Braunrotes Pulver, welches bei 140—143° schmolz. Ausbeute 320 g. Umkrystallisieren aus Alkohol ergab braune Blättchen, die bei 143° schmolzen.

I. 0,1600 g gaben 0,2360 g AgBr.
II. 0,1580 g gaben 0,2370 g AgBr.

	Berechnet für $C_{10}H_6NBr_3$:	Gefunden: I.	II.
Br	63,0	63,18	63,00 %

Wie die Analyse zeigt, liegt Tribrom-2-naphtylamin vor. Die Ausbeute an diesem Körper beträgt 83% der berechneten.

2,4-Dibrom-1-naphtylamin.

231 g Benzyliden-1-naphtylamin (1000 MM) werden in 650 ccm Chloroform gelöst und unter denselben Bedingungen, wie bei den anderen Bromierungen, eine Lösung von 160 g (1000 MM) hinzufließen gelassen. Der dicke, gelbe Brei wird nach zweistündigem Stehen mit 79 g Pyridin (1000 MM) versetzt, in die erhaltene dunkle Lösung wieder 160 g Brom fließen gelassen, nach zweistündigem Stehen mit 300 ccm absolutem Alkohol versetzt und einige Zeit lang am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten scheidet sich ein dicker Niederschlag. ab, der abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet wird. Hellgraues Pulver; Ausbeute 180 g. Das Filtrat wird so lange mit Wasserdampf destilliert, bis kein Chloroform und kein Alkohol mehr übergeht, der abgeschiedene dunkle Kuchen in siedendem Alkohol gelöst, die Lösung in viel Wasser gegossen, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Graues Pulver. Ausbeute 30 g. Gesamtausbeute 210 g oder 70% der Theorie. Die Substanz krystallisiert aus Alkohol in schwach gelblichen Nadeln vom Schmp. 113—115°.

0,2860 g gaben 13,0 ccm N bei 20° und 754 mm.
0,2180 g gaben 10,0 ccm N bei 20° und 754 mm.
0,3465 g gaben 0,4300 g AgBr.
0,2470 g gaben 0,3065 g AgBr.

	Berechnet für $C_{10}H_6NBr_3$:	Gefunden:	
N	4,7	5,1	5,2 %
Br	53,15	53,00	53,20 „

Benzyliden-2,4-dibrom-1-naphtylamin.

30,1 g 2,4-Dibrom-1-naphtylamin (100 MM) werden mit 12 g Benzaldehyd 1 Stunde lang auf dem siedenden Wasser-

bade erhitzt. Die erhaltene dunkle Schmelze erstarrt beim Stehen in einer Kältemischung allmählich zu einer krystallinen Masse. Sie wird aus Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltene krystalline Masse schmilzt bei 75—76°. Ausbeute 23 g, entsprechend 60% der berechneten.

I. 0,1870 g gaben 0,1790 g AgBr.
II. 0,1720 g gaben 0,1660 g AgBr.

	Berechnet für $C_{17}H_{11}NBr_2$:	Gefunden: I.	II.
Br	41,1	41,0	41,38 %.

Versuche zur Darstellung von Tribrom-1-naphtylamin.

20 g (50 MM) Benzyliden-2,4-dibrom-1-naphtylamin wurden in 50 ccm Chloroform gelöst und 8 g Brom (50 MM), gelöst in 50 ccm Chloroform, langsam unter Kühlung hinzufließen gelassen, wobei sich ein dunkler Niederschlag bildete. Nach einstündigem Stehen wurden 50 ccm absoluter Alkohol hinzugefügt, zwei Stunden lang gekocht und der am nächsten Tage ausgeschiedene Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 7 g. Durch Umlösen aus Alkohol wurden bräunliche Krystallaggregate erhalten, die bei 93—95° schmolzen. Trotzdem der Schmelzpunkt niedriger liegt als der des 2,4-Dibrom-1-naphtylamins (118°), deuten die Brombestimmungen auf diesen Körper hin.

I. 0,1212 g gaben 0,1470 g AgBr.
II. 0,1110 g gaben 0,1355 g AgBr.

	Berechnet für $C_{10}H_9NBr_3$:	Gefunden: I.	II.
Br	53,15	51,90	52,34 %.

Die Mutterlauge von den ersten 7 g wurde möglichst weit eingedampft, der dunkle Rückstand unter Zusatz von Ammoniak in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt; hellbraunes Pulver, welches bei 85—90° schmolz. Auch hier dürfte ein verunreinigtes 2,4-Dibrom-1-naphtylamin vorliegen.

231 g Benzyliden-1-naphtylamin (1000 MM) wurden in der weiter oben geschilderten Weise zweimal mit Brom und Pyridin behandelt. Dann wurden zum dritten Male 160 g Brom

(1000 MM), gelöst in 50 ccm Chloroform, eingerührt, nach zwei Stunden 50 ccm absoluter Alkohol hinzugefügt und einige Zeit lang gekocht. Am nächsten Tage hatte sich aus der dunklen Lösung ein dicker Niederschlag abgeschieden; er wurde abgesaugt und getrocknet. Hellgraues Pulver. Ausbeute 90 g. Das Filtrat wurde mit Wasserdampf destilliert, bis kein Chloroform und Alkohol mehr überging, und das zurückbleibende dunkle Harz so lange mit Alkohol ausgekocht, als noch Lösung erfolgte. Die alkoholischen Lösungen wurden in viel Wasser eingerührt, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Braunes Pulver; Ausbeute 100 g. Gesamtausbeute 190 g. Das Rohprodukt wurde aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Die so erhaltenen Krystalle schmolzen bei 102 bis 105°. Nach der Analyse dürfte ein verunreinigtes 2,4-Dibrom-1-naphtylamin vorliegen.

I. 0,3745 g gaben 0,4370 g AgBr.
II. 0,2730 g gaben 0,3220 g AgBr.

	Berechnet für $C_{10}H_7NBr_2$:	Gefunden: I.	II.
Br	53,15	50,0	50,11 %.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

143. Die besonderen Reaktionen bei der Umlagerung der Carbonsäureazide;

von

Theodor Curtius.

(Fortsetzung.) [1])

VII. Hydrazide und Azide von Alkylätherglykolsäuren.

[Bearbeitet von **Bernhard van der Laan.** [2])]

Äthyl-glykolsäure-äthylester, $C_2H_5.O.CH_2.CO_2C_2H_5$.

Dieser und die im folgenden beschriebenen Ester von Alkylätherglykolsäuren wurden nach dem Verfahren von Curtius[3]) aus Diazoessigester und den entsprechenden Alkoholen dargestellt. Es erwies sich dabei als vorteilhaft, die Reaktion durch Zusatz einer Spur Schwefelsäure einzuleiten.

100 g absoluter Alkohol, der vorher über gebrannten Kalk destilliert worden ist, werden mit zwei Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt und auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt. Man entfernt nun das Wasserbad und gießt durch den Kühler 30 g Diazoessigester in kleinen Portionen zu. Es beginnt alsbald eine stürmische Stickstoffentwicklung. Nach einer Viertelstunde erhitzt man das Gemisch auf dem Wasserbade noch so lange, bis es farblos erscheint und die

---

[1]) Vgl. die erste Mitteilung, dies. Journ. [2] 94, 273—382 (1916).

[2]) Bernhard van der Laan, „Über die Hydrazide und Azide von Alkylglykolsäuren". Inaug.-Diss. Heidelberg 1902. Druck von Hörning u. Berkenbusch.

[3]) Dies. Journ. [2] 38, 424 (1888); Curtius und Schwan, dies. Journ. [2] 51, 358 (1895).

Gasentwicklung aufhört. Die ganze Operation nimmt etwa zwei Stunden in Anspruch. Nach Zusatz der der angewandten Schwefelsäure entsprechenden Menge Ätzkalk wird der überschüssige Alkohol abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Dabei gingen 24 g Äthylglykolsäureäthylester als wasserhelle Flüssigkeit bei 52° unter 12 mm Druck über, entsprechend einer Ausbeute von 69%.

0,1728 g gaben 0,3426 g CO_2 und 0,1388 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_{12}O_3$ (132):		Gefunden:
C	54,54	54,07 %
H	9,09	8,92 „ .

Mit dem Pulfrichschen Refraktometer wurde bei 18° der Brechungswinkel $\partial = 53° 2'$ gefunden, woraus sich der Brechungsindex

$$n = \sqrt{1{,}6157^2 - \sin 53° 2'^2} = 1{,}404$$

berechnet. Auf Schreibpapier gibt der Ester einen Fettfleck, welcher an der Luft sehr bald wieder verschwindet. Im übrigen zeigte die Verbindung die schon bekannten Eigenschaften.

Äthylätherglykolsäuren und ihre Ester sind zuerst von Heintz näher untersucht worden. Er gewann aus Chloressigsäure und Natriumalkoholat die Äthylglykolsäure[1]) und aus deren Natriumsalz durch Einwirkung von Äthyljodid Äthylglykolsäureäthylester.[2]) Schreiner[3]) erhielt denselben Ester unmittelbar aus Chloressigester und Natriumalkoholat. In ähnlicher Weise wurden Propylglykolsäureester von Schreiner[4]) und Isoamylglykolsäureester von Siemens[5]) dargestellt.

n-Propyl-glykolsäure-äthylester, $C_3H_7.O.CH_2.CO_2C_2H_5$.

80 g n-Propylalkohol (Kahlbaum) und 30 g Diazoessigester wurden unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure auf freier Flamme vorsichtig bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung erhitzt, die Schwefelsäure mit Kalk neutralisiert, der überschüssige Propylalkohol abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Ausbeute: 21 g Propylglykolsäure-

[1]) Jahresbericht d. Chem. 1860, S. 314.
[2]) Ann. Chem. 129, 41 (1864).
[3]) Ann. Chem. 197, 8 (1879). [4]) Ebenda.
[5]) Jahresbericht d. Chem. 1861, S. 451.

äthylester, entsprechend 54% der Theorie. Siedep. 76—80° bei 13 mm.

0,1630 g gaben 0,3452 g CO_2 und 0,1440 g H_2O.

Berechnet für $C_7H_{14}O_3$ (146):		Gefunden:
C	57,53	57,76%
H	9,59	9,81 „ .

Propylglykolsäureäthylester zeigte die bekannten Eigenschaften. Der von dem Ester auf Schreibpapier hervorgerufene Fettfleck verschwindet langsamer als der von der Äthylverbindung erzeugte.

Isoamyl-glykolsäure-äthylester, $C_5H_{11}.O.CH_2.CO_2C_2H_5$.

Von pyridinfreiem Amylalkohol (Kahlbaum) werden die bei 131° konstant siedenden Anteile aufgefangen, 50 g mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuert und am Rückflußkühler auf freier Flamme bis zum Sieden erhitzt. Man läßt nun in langsamem Strome 20 g Diazoessigester in kleinen Portionen zufließen. Wegen der Heftigkeit der Reaktion ist es dabei zweckmäßig, im Anfang mit dem Erhitzen von Zeit zu Zeit aufzuhören. Ist aller Ester eingetragen, so erwärmt man weiter bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung. Die Weiterbehandlung des braungelben Produktes geschieht wie die der vorhergehenden Ester. Erhalten wurden nur 17 g Isoamylglykolsäureäthylester; berechnet 30 g. Siedep. 122 bis 123° bei 12 mm, bzw. 130° bei 16 mm. Isoamylglykolsäureäthylester wird als eine farblose, ätherisch riechende, bewegliche Flüssigkeit beschrieben. Siemens[1]) gibt als Siedepunkt des Esters unter gewöhnlichem Druck 212° an. Der nach obigem Verfahren erhaltene Ester siedet von 240—245° unter geringer Zersetzung und Gelbfärbung. Diese Fraktion ist als rein zu betrachten, wie aus der Analyse und aus der völligen Reinheit des daraus dargestellten Hydrazids hervorgeht.

0,1544 g gaben 0,3499 g CO_2 und 0,1469 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_{18}O_3$ (174):		Gefunden:
C	62,07	61,80%
H	10,34	10,57 „ .

[1]) Jahresbericht d. Chem. 1861, S. 451.

Isoamylglykolsäureäthylester ist in Wasser unlöslich. Auf Schreibpapier erzeugt er einen Fettfleck, dessen völlige Verflüchtigung an der Luft langsamer eintritt, als die von den Estern der Äthyl- und Propylglykolsäure hervorgebrachten Flecken.

Benzyl-glykolsäure-äthylester, $C_6H_5.CH_2.O.CH_2.CO_2C_2H_5$.

40 g Benzylalkohol werden mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt, vom abgeschiedenen Harz abgegossen und wegen der leichten Selbstzersetzung des Diazoessigesters im Ölbad am Rückflußkühler auf nur 110° erhitzt. Man läßt nun 15 g Diazoessigester in kleinen Mengen langsam zufließen. Nach Aufhören des ersten stürmischen Aufsiedens wird das Ölbad mehrere Stunden lang langsam bis auf 125° erhitzt. Die Reaktion ist ihrem Ende nahe, wenn das Gemisch eine braunrote Farbe annimmt und aus dem Kühler wasserhelle Tropfen zurückfallen. Nach Hinzufügen von kleinen Stücken Ätzkalk wird über Nacht stehen gelassen, dann der überschüssige Benzylalkohol abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Bei 9 mm Druck und 149—151° geht Benzylglykolsäureäthylester über. Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck 285—287°. Erhalten wurden nur 4 g Ester oder 15% der Theorie. Der so gewonnene Ester zeigte die schon früher angegebenen Eigenschaften.[1])

Curtius und Schwan[2]) haben vergeblich versucht, aus Phenol und Diazoessigester Phenylglykolsäureester darzustellen. Auch wir hatten dabei trotz mehrfacher Wiederholung keinen Erfolg. Bei der Destillation des Reaktionsproduktes im Vakuum ging unter 10 mm Druck von 115—125° nur wenig gelbliches Öl über; der größte Teil blieb als schwarze Schmiere im Rückstand.

Äthyl-glykolsäure-hydrazid, $C_2H_5.O.CH_2.CO.NH.NH_2$.

15 g Äthylglykolsäureäthylester werden in 9 g Hydrazinhydrat eingetragen. Beim Umschwenken tritt starke Erwärmung ein. Das Gemisch wird schon nach kurzer Zeit homogen, doch ist die Reaktion erst nach mehrstündigem Stehen beendet.

[1]) Dies. Journ. [2] 51, 357 (1895). [2]) Ebenda.

Der entstandene Alkohol und das überschüssige Hydrazinhydrat werden im Vakuum durch längeres Erhitzen im Wasserbade bis schließlich 80° entfernt. Der Rückstand erstarrt beim Kühlen mit Eis zu einer strahlig krystallinischen Masse. Letztere wird auf Ton abgepreßt und sogleich über Schwefelsäure getrocknet. Das so erhaltene, leichte, schneeweiße Hydrazid ist so gut wie rein. Man krystallisiert noch einmal aus Äther um. Erhalten wurden 11 g, entsprechend 82% der Theorie.

I. 0,2354 g gaben 0,3472 g CO_2 und 0,1746 g H_2O.
0,1756 g gaben 37 ccm N bei 22° und 750 mm.
II. 0,1804 g gaben 38 ccm N bei 23° und 750 mm.

	Berechnet für $C_4H_{10}O_2N_2$ (118):	Gefunden: I.	II.
C	40,68	40,22	— %
H	8,47	8,24	— „
N	23,73	23,56	23,42 „

Äthylglykolsäurehydrazid bildet nach dem Umkrystallisieren aus Äther weiße Blättchen, die bei 32° ohne Zersetzung zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen und so hygroskopisch sind, daß sie an der Luft zerfließen. Es ist außerordentlich leicht löslich in Wasser, absolutem Alkohol und Eisessig, leicht löslich in Chloroform und Benzol. Die wäßrige Lösung reagiert neutral. Fehlingsche Lösung wird beim Erwärmen, ammoniakalische Silbernitratlösung schon in der Kälte unter Spiegelbildung reduziert. Durch Einwirkung von verdünnter Salzsäure wird sehr leicht Hydrazinsalz abgespalten.

Auch bei mehrstündigem Erhitzen von Äthylglykolsäureäthylester mit überschüssigem Hydrazinhydrat ($2^1/_2$ Mol.) im Rohr auf 100° oder 150° entsteht nur obiges Hydrazid.

Hydrochlorid. Eine Lösung des Hydrazids in möglichst wenig absolutem Alkohol wird mit überschüssiger ätherischer Salzsäure versetzt. Unter starker Erwärmung erstarrt die Mischung zu einem Brei des Hydrochlorids. Das schneeweiße Produkt wird mit salzsäurehaltigem Äther gewaschen und im Exsiccator über Kali getrocknet. Weiße, glänzende Krystallblättchen, welche bei 102—103° unter Aufschäumen schmelzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. Das Salz ist weniger hygroskopisch als das freie Hydrazid.

0,4635 g gaben 0,4332 g AgCl.

Berechnet für $C_4H_{10}O_2N_2$, HCl (154,5):		Gefunden:
Cl	22,97	23,12 % .

Benzalverbindung. Entsteht als weißer, flockiger Niederschlag beim Schütteln von Äthylglykolsäurehydrazid und Benzaldehyd in wäßriger Lösung und bildet, aus auf 50° erwärmtem Wasser umkrystallisiert, weiße Blättchen vom Schmp. 82°. Leicht löslich in absolutem Alkohol und Äther, wenig löslich in kaltem, leicht in warmem Wasser. Wird durch verdünnte Salzsäure schon in der Kälte in die Komponenten gespalten.

0,0960 g gaben 0,2242 g CO_2 und 0,0606 g H_2O.
0,1610 g gaben 18,8 ccm N bei 17° und 758 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_2N_2$ (206):		Gefunden:
C	64,08	63,70 %
H	6,80	7,01 „
N	13,59	13,52 „ .

o-Oxybenzalverbindung. Wird aus Äthylglykolsäurehydrazid und Salicylaldehyd in analoger Weise erhalten und krystallisiert aus heißem Wasser oder verdünntem Alkohol in kleinen Nadeln, welche in Äther, absolutem Alkohol und Benzol leicht löslich, in kaltem Wasser unlöslich sind und bei 99 bis 100° schmelzen.

0,0765 g gaben 8,7 ccm N bei 19° und 748 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_3N_2$ (222):		Gefunden:
N	12,61	12,86 % .

Acetessigester und Äthylglykolsäurehydrazid. Das Hydrazid löste sich in der äquimolekularen Menge Acetessigester unter Erwärmen auf. Das sirupdicke Gemisch erstarrte im Exsiccator nach längerer Zeit zu einer schwach gelblichen, amorphen Masse. Durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol wurden kleine, weiße, durchsichtige Tafeln erhalten vom Schmp. 215°. Dieser Körper ist nicht das erwartete Kondensationsprodukt des Hydrazids mit Acetessigester, sondern 3-Methylpyrazolon.[1])

[1]) Curtius und Jay, dies. Journ. [2] 39, 51 (1889).

I. 0,0890 g gaben 22,2 ccm N bei 24° und 748 mm.
II. 0,1714 g gaben 41 ccm N bei 22° und 758 mm.

	Berechnet für $C_4H_6ON_2$ (98):	Gefunden: I.	II.
N	28,57	27,51	27,03 %.

Diese Entstehung von 3-Methylpyrazolon ist so zu erklären, daß das leicht zersetzliche Hydrazid Hydrazin abspaltet, welch letzteres sodann mit Acetessigester in bekannter Weise unter Ringschluß zusammentritt.

Äthyl-glykolsäure-azid, $C_2H_5.O.CH_2.CO.N_3$.

1,5 g Äthylglykolsäurehydrazid werden in möglichst wenig kaltem Wasser gelöst und eine konzentrierte Lösung von 1 g Natriumnitrit hinzugefügt. Das Gemisch wird mit dem mehrfachen Volumen Äther überschichtet und in eine Kältemischung gestellt. Man läßt nun langsam die berechnete Menge verdünnter Salzsäure zufließen. Das sich ölig abscheidende Azid löst sich beim Umschwenken im Äther auf. Die wäßrige Flüssigkeit wird noch einige Mal mit Äther ausgezogen, die vereinigten Auszüge durch ein trockenes Filter in eine Glasschale filtriert und der Äther im Vakuum verdunstet. Äthylglykolsäureazid hinterbleibt als schweres, schwach gelbliches, zu Tränen reizendes Öl von stechendem Geruche, das auch im Kältegemisch nicht erstarrt. In kaltem Wasser sinkt es zu Boden und bleibt beim Schütteln darin in Form kleiner, weißer Öltropfen suspendiert. Mit Alkohol, Äther und Benzol mischt es sich in jedem Verhältnis. Durch Erhitzen auf dem Spatel verpufft es. Das Azid enthält nach dem Verdunsten des Äthers immer noch etwas Wasser. Dadurch zersetzt es sich beim Trocknen im Exsiccator schon bei Zimmertemperatur rasch unter Gasentwicklung. Es wurde darum nicht analysiert.

Man kann das Azid ebensogut auch aus dem salzsauren Hydrazid darstellen. Letzteres wird in Wasser gelöst und unter guter Kühlung mit der berechneten Menge Natriumnitritlösung behandelt. Des weiteren verfährt man wie oben.

Äthoxy-methyl-urethan, $C_2H_5.O.CH_2.NH.CO_2C_2H_5$.

Die ätherische Azidlösung wird mit absolutem Alkohol am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt. Es beginnt

eine lebhafte Gasentwicklung. Stickstoff und wenig Kohlensäure entweichen. Nach einstündigem Kochen wird der Äther und der überschüssige Alkohol abdestilliert. Es hinterbleibt eine gelbe, sauer reagierende, ölige Flüssigkeit von esterähnlichem, angenehmen Aroma. Läßt man den Rückstand mehrere Tage lang im Vakuum über Schwefelsäure stehen, so erstarrt er zu einer zähen Masse. Letztere ist im absoluten Alkohol leicht löslich, in Wasser unlöslich. Die konzentrierte alkoholische Lösung wird durch Wasser milchig gefällt. Auf die Reindarstellung des Urethans mußte verzichtet werden.

Hydrolyse. Die alkoholische Lösung des Urethans wurde mit verdünnter Schwefelsäure in einem Erlenmeyer erhitzt. Das Kölbchen war mit zwei Péligotvorlagen verbunden, von denen die erste Barytwasser, die andere Wasser enthielt. Unter lebhafter Entwicklung von Kohlensäure, die in der ersten Vorlage als Baryumcarbonat zurückgehalten wurde, destillierte Formaldehyd über, der sich durch seinen charakteristischen Geruch bemerkbar machte. Nach dem Abdestillieren blieb eine tiefrot gefärbte Flüssigkeit zurück, aus der sich beim Erkalten ein sauer reagierendes Salz in rhombischen Krystallen ausschied. Diese entwickelten, mit Natronlauge erwärmt, Ammoniak. Die wäßrige Lösung gab mit Baryumchlorid Baryumsulfat. Beim Erhitzen im Reagenzrohr verflüchtigte sich das Salz, ohne vorher zu schmelzen. Die Krystalle erwiesen sich als saures schwefelsaures Ammonium. Der Ammoniakgehalt wurde durch Destillation mit Alkali und Auffangen des frei gewordenen Ammoniaks in $^1/_{10}$ n-Salzsäure bestimmt.

0,1720 g $(NH_4)HSO_4$ erfordern zur Sättigung 14,96 ccm $^1/_{10}$ n-HCl; es wurden gebraucht 14,37 ccm $^1/_{10}$ n-HCl.

Bei einem zweiten Versuch wurde das Urethan mit konzentrierter Salzsäure übergossen. Nach mehrtägigem Stehen im Exsiccator über Kali hinterblieb eine zähe, gelbe Masse. Diese war bis auf geringe Mengen von Chlorammonium in wenig absolutem Alkohol löslich. Beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit trockenem Äther fiel ein weißer Körper aus, der stark hygroskopisch war. Er wurde abgesaugt und mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, wobei Ströme von

Kohlensäure und Formaldehyd entwichen. Nach beendeter Gasentwicklung gab die schwefelsaure Lösung beim Übersättigen mit Natronlauge Ammoniak aus. Der in der Kälte durch Einwirkung von Salzsäure auf das Urethan gewonnene Körper ist also sehr wahrscheinlich als das salzsaure Salz des Urethans anzusprechen.

p-Tolyl-äthoxymethyl-harnstoff,
$C_2H_5.O.CH_2.NH.CO.NH.C_6H_4.CH_3$.

Setzt man p-Toluidin zu der ätherischen Lösung von Äthylglykolsäureazid und erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade, so entsteht unter Gasentwicklung eine klare Lösung, aus der sich beim Einengen feine, weiße Nädelchen abscheiden. Die Krystalle werden abfiltriert und mit Äther gewaschen. Man erhält so obigen Harnstoff als weiße, filzige Masse.

0,1132 g gaben 13 ccm N bei 16° und 760 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{16}O_2N_2$ (208):	Gefunden:
N 13,46	13,39 %.

Die Verbindung ist schwer löslich in Äther, unlöslich in Benzol, leicht löslich in Alkohol und Eisessig und schmilzt unter Schwärzung bei 84°.

n-Propyl-glykolsäure-hydrazid, $C_3H_7.O.CH_2.CO.NH.NH_2$.

Wird durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad von 10 g Propylglykolsäureäthylester mit 5,2 g Hydrazinhydrat und Entfernen des überschüssigen Hydrazins in der beim Äthylglykolsäurehydrazid (s. S. 172) angegebenen Weise als gelbliche, sirupartige Flüssigkeit erhalten. Ausbeute 8 g, entsprechend 88% der Theorie. Da die Substanz nicht krystallisiert und auch im Vakuum nicht unzersetzt destilliert, wurde das Rohprodukt nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure analysiert. Der Kohlenstoffgehalt wurde stets zu niedrig gefunden, Stickstoff- und Wasserstoffgehalt stimmten dagegen genau.

I. 0,1746 g gaben 0,2815 g CO_2 und 0,1454 g H_2O.
0,1232 g gaben 24,1 ccm N bei 22° und 740 mm.

II. 0,2244 g gaben 0,3594 g CO_2 und 0,1822 g H_2O.
0,0954 g gaben 19 ccm N bei 26° und 748 mm.

III. 0,1630 g gaben 31,6 ccm N bei 23° und 752 mm.

	Berechnet für $C_5H_{12}O_2N_2$ (132):	Gefunden: I.	II.	III.
C	45,45	43,97	43,68	— %
H	9,09	9,25	9,02	— „
N	21,21	21,56	21,74	21,61 „ .

Das Molekulargewicht wurde durch Erniedrigung des Gefrierpunktes einer wäßrigen Lösung bestimmt.

I.	0,3716 g	gaben in	15,76 g	Wasser	0,379° Depression.
II.	0,6084 g	„ „	„	„	0,602° „
III.	0,8814 g	„ „	„	„	0,868° „

	Berechnet für $C_5H_{12}O_2N_2$:	Gefunden: I.	II.	III.
M	132	115	119	119

Propylglykolsäurehydrazid erstarrt weder in einer Kältemischung, noch bei monatelangem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure. Selbst in einem Gemisch von Äther und fester Kohlensäure wird es nicht krystallinisch, sondern bildet nur einen harten, durchsichtigen, von Rissen durchzogenen Lack. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. Die wäßrige Lösung reagiert neutral. Ammoniakalische Silbernitratlösung wird in der Kälte, Fehlingsche Lösung beim Erwärmen rasch reduziert. Mit verdünnten Säuren spaltet das Hydrazid schon in der Kälte leicht Hydrazinsalz ab.

Benzalverbindung. Fällt beim Schütteln der wäßrigen Lösung des Hydrazids mit der berechneten Menge Benzaldehyd als flockiger Niederschlag aus. Durch Umlösen aus schwach erwärmtem Wasser erhält man silberglänzende, weiße Blättchen vom Schmp. 65°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in kaltem Wasser.

0,1822 g gaben 0,4352 g CO_2 und 0,1204 g H_2O.
0,0942 g gaben 10,5 ccm N bei 16° und 760 mm.

	Berechnet für $C_{12}H_{16}O_2N_2$ (220):	Gefunden:
C	65,45	65,14 %
H	7,27	7,34 „
N	12,73	13,00 „ .

m-Nitrobenzalverbindung. Wird analog durch Schütteln der wäßrigen Lösung des Hydrazids mit einer alkoholischen Lösung von m-Nitrobenzaldehyd dargestellt und bildet nach

dem Umkrystallisieren aus Alkohol glänzende Nadeln, die bei 118—119° schmelzen und in Alkohol und Äther schwer löslich sind.

0,2050 g gaben 29,5 ccm N bei 23° und 760 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{15}O_4N_3$ (265):		Gefunden:
N	15,85	16,21 %.

n-Propyl-glykolsäure-azid, $C_3H_7.O.CH_2.CO.N_3$.

Wird ganz analog Äthylglykolsäureazid (s. S. 174) aus Propylglykolsäurehydrazid, Natriumnitrit und verdünnter Salzsäure gewonnen und hinterbleibt beim Verdunsten der ätherischen Lösung im Vakuum als schwach gelbliches Öl von stechendem, die Augen zu Tränen reizenden Geruch. Das Azid enthält immer noch Spuren von Wasser und zersetzt sich bei längerem Stehen unter Gasentwicklung. Es erstarrt noch nicht bei −20°. In Wasser sinkt es zu Boden, ohne sich zu lösen. Mit Alkohol, Äther und Benzol mischt es sich in jedem Verhältnis. In die Flamme gebracht, verpufft es heftig.

n-Propyloxy-methyl-urethan, $C_3H_7.O.CH_2.NH.CO_2C_2H_5$.

Erwärmt man eine Lösung von Propylglykolsäureazid in absolutem Alkohol, so beginnt bei 55° lebhafte Gasentwicklung. Es entweichen Stickstoff und wenig Kohlendioxyd. Nach halbstündigem Kochen wird die sauer reagierende alkoholische Lösung eingedampft. Es bleibt ein gelbliches Öl zurück, das beim längeren Stehen im Vakuum zu einer zähen Masse erstarrt. Das ölige Produkt ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Die alkoholische Lösung gibt mit Äther eine weiße, ölige Fällung. Die Substanz ließ sich nicht weiter reinigen und wurde darum nicht analysiert.

Hydrolyse. Das rohe Urethan wurde in der beim Äthoxymethylurethan (s. S. 175) angegebenen Weise mit verdünnter Schwefelsäure destilliert. Auch hier entwickelte sich Kohlensäure und Formaldehyd, aus der rückständigen Flüssigkeit fiel beim Erkalten saures schwefelsaures Ammon aus.

Wird das Urethan in der Kälte mit wenig konzentrierter Salzsäure verrieben, so entsteht eine rosafarbene Lösung, die beim Eindunsten im Vakuum über Kali einen zähen Sirup

hinterläßt. Dieser wird von wenig absolutem Alkohol leicht aufgenommen. Auf Zusatz von trockenem Äther fällt ein weißer, krystallinischer Körper nieder. Letzterer entwickelt beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure gleichzeitig Formaldehyd und Kohlensäure. Das Einwirkungsprodukt von kalter Salzsäure auf das Urethan ist daher als das salzsaure Salz des unveränderten Urethans zu betrachten.

Isoamyl-glykolsäure-hydrazid, $C_5H_{11}.O.CH_2.CO.NH.NH_2$.

Isoamylglykolsäureäthylester und Hydrazinhydrat reagieren in der Kälte nur langsam miteinander. Das Gemisch wird darum 12 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt und weiter, wie beim Äthylglykolsäurehydrazid (s. S. 172), verfahren. Man erhält so Isoamylglykolsäurehydrazid als eine schwer bewegliche, gelbliche Flüssigkeit, die in dünner Schicht farblos erscheint und beim längeren Stehen sich dunkler färbt. Das Rohprodukt ist, wie Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ergaben, rein.

I. 0,1556g g gaben 0,2994 g CO_2 und 0,1444 g H_2O.
0,1553 g gaben 25,1 ccm N bei 28° und 754 mm.
II. 0,1260 g gaben 19,8 ccm N bei 17° und 744 mm.

	Berechnet für $C_7H_{16}O_2N_2$ (160):	Gefunden: I.	II.
C	52,50	52,47	— %
H	10,00	10,31	— „
N	17,50	17,60	17,85 „.

Das Molekulargewicht wurde durch Erniedrigung des Gefrierpunktes einer wäßrigen Lösung des Hydrazids bestimmt.

I. 0,4280 g gaben in 16,28 g Wasser 0,318° Depression.
II. 0,5616 g „ „ „ „ 0,410° „

	Berechnet für $C_7H_{16}O_2N_2$:	Gefunden: I.	II.
M	160	153	156

Mit dem Pulfrichschen Refraktometer wurde bei 18° der Brechungswinkel $\delta = 42° 28'$ gefunden, der dem Brechungsindex

$$n = \sqrt{1{,}6157^2 - \sin 42° 28'^2} = 1{,}468$$

entspricht.

Isoamylglykolsäurehydrazid ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Äther und Benzol unlöslich. Es reagiert neutral. Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silbernitratlösung werden schon in der Kälte rasch reduziert. Durch verdünnte Säuren wird sehr leicht Hydrazin abgespalten. Das Hydrazid kann auf keine Weise krystallisiert erhalten werden. Selbst in einem Gemisch von Äther und fester Kohlensäure erstarrt es nur zu einem harten, durchsichtigen Lack.

Aus 10 g Ester und 5 g Hydrazinhydrat wurden 7,5 g reines Isoamylglykolsäurehydrazid erhalten; berechnet 9,2 g.

Pikrat. 1 g Hydrazid wird in kaltem Wasser gelöst und eine ätherische Lösung von 1,43 g Pikrinsäure darüber geschichtet. Nach einigem Stehen scheiden sich an der Berührungsfläche der Flüssigkeiten feine, gelbe Nädelchen ab. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser erhält man glänzende, gelbe Nadeln vom Schmp. 113°. Wenig löslich in Äther, leicht in heißem Wasser und Alkohol. Verpufft schwach bei raschem Erhitzen.

0,0966 g gaben 15,2 ccm N bei 18° und 745 mm.

Berechnet für $C_7H_{16}O_2N_2$, $C_6H_3O_7N_3$ (389):		Gefunden:
N	18,00	17,80 %.

Benzalverbindung. Wird in üblicher Weise durch Schütteln einer wäßrigen Lösung des Hydrazids mit Benzaldehyd als weißer, flockiger Niederschlag erhalten. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Aus schwach erwärmtem Wasser scheidet sich die Substanz in Öltröpfchen ab. Sie schmilzt bei 64° zu einer hellgelben Flüssigkeit. Die Analysen wurden mit dem Rohprodukt ausgeführt.

0,1371 g gaben 0,3388 g CO_2 und 0,1036 g H_2O.
0,1502 g gaben 15,6 ccm N bei 24° und 755 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{20}O_2N_2$ (248):		Gefunden:
C	67,74	67,39 %
H	8,07	8,39 „
N	11,29	11,56 „ .

p-Methylbenzalverbindung. Entsteht in analoger Weise durch Vereinigung äquimolekularer Mengen des Hydrazids und p-Tolylaldehyds und bildet ein hellgelbes Pulver, das bei 77,5° schmilzt. Die Löslichkeitsverhältnisse sind denen des vorigen Körpers sehr ähnlich.

0,1774 g gaben 16,7 ccm N bei 18° und 760 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{22}O_2N_2$ (262):		Gefunden:
N	10,68	10,87 %.

Isoamyl-glykolsäure-azid, $C_5H_{11}.O.CH_2.CO.N_3$.

Wird nach dem beim Äthylglykolsäureazid (s. S. 174) angegebenen Verfahren gewonnen und hinterbleibt beim Verdunsten der ätherischen Lösung als gelbliches, in Wasser zu Boden sinkendes Öl. Es besitzt einen betäubenden Geruch, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Beim Erhitzen tritt schwache Verpuffung ein.

Isoamyloxy-methyl-urethan, $C_5H_{11}.O.CH_2.NH.CO_2C_2H_5$.

Kocht man Isoamylglykolsäureazid mit absolutem Alkohol auf dem Wasserbade am Rückflußkühler bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung und läßt hierauf die alkoholische Lösung verdunsten, so bleibt ein dickes, zähes Öl zurück von angenehmem, fruchtartigem Aroma. Seine gelb gefärbte, alkoholische Lösung reagiert sauer; beim Versetzen mit Wasser fällt ein weißes Öl aus, das in einer Kältemischung nicht erstarrt.

Wird das Produkt mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, so treten auch hier Kohlensäure und Formaldehyd gleichzeitig auf. Mit konzentrierter Salzsäure gibt das rohe Urethan in der Kälte einen weißen, sehr hygroskopischen Körper, der beim Erwärmen mit Säuren ebenfalls noch Kohlensäure neben Formaldehyd entwickelt und somit das Hydrochlorid des Urethans darstellt.

VIII. Hydrazid und Azid der α- und β-Oxypropionsäure.

[Bearbeitet von **David Aufhäuser.**[1])]

Milchsäure-hydrazid (α-Oxypropionsäure-hydrazid), $CH_3.CH(OH).CO.NH.NH_2$.

20 g Milchsäureäthylester (Kahlbaum) werden allmählich in 12 g warmes Hydrazinhydrat eingetragen und das Gemisch

[1]) David Aufhäuser, „Über die Hydrazide der beiden Oxypropionsäuren". Inaug.-Diss. Heidelberg 1902. Druck von J. Hörning.

in einem Schliffkolben noch 3—4 Stunden lang in ruhigem Sieden erhalten. Man gießt dann die Flüssigkeit in einen Fraktionierkolben um und destilliert auf dem Wasserbade das überschüssige Hydrazinhydrat im Vakuum ab. Das Hydrazid hinterbleibt als farblose, schwer bewegliche Flüssigkeit. Die Ausbeute beträgt 16—16,5 g, entsprechend 90—94 % der Theorie.

Die Darstellungsweise und die Eigenschaften des Milchsäurehydrazids bedingen, daß es stets freies Hydrazinhydrat enthält. Die Analyse ergab daher einen zu hohen Stickstoffgehalt.

0,2911 g gaben 0,3590 g CO_2 und 0,2033 g H_2O.
0,2072 g gaben 48,9 ccm N bei 10° und 748 mm.

Berechnet für $C_3H_8O_2N_2$ (104):		Gefunden:
C	34,62	33,63 %
H	7,69	7,76 „
N	26,92	27,80 „

Milchsäurehydrazid ist bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssig, beim Erwärmen wird es leichtflüssig. Es erstarrt selbst bei monatelangem Stehen nicht. Schon in kaltem Wasser oder Alkohol ist es sehr leicht löslich. Es löst sich ferner in Essigester, aber nicht in Äther. Selbst sehr konzentrierte Lösungen in Wasser und Alkohol sind dünnflüssig. Das Hydrazid reduziert ammoniakalische Silberlösung bereits in der Kälte, Fehlingsche Lösung erst nach längerem Erwärmen. Bei wochenlangem Stehen an säurehaltiger Luft bildet sich aus dem dickflüssigen Hydrazid ein fester Körper, das symm. sekundäre Milchsäurehydrazid (s. S. 184).

Curtius und Franzen[1]) haben inzwischen Milchsäurehydrazid auf anderem Wege, durch Erhitzen des Diammoniumsalzes der Milchsäure, dargestellt.

Hydrochlorid. Scheidet sich aus der gekühlten Lösung des Hydrazids in möglichst wenig absolutem Alkohol auf Zusatz von ätherischer Salzsäure als weißer Brei ab. Er wird abgesaugt, mit absolutem Alkohol und wasserfreiem Äther gewaschen und längere Zeit über Kali im Vakuumexsiccator getrocknet. Das Salz ist rein weiß und schmilzt bei 149°.

[1]) Ber. 35, 3240 (1902).

Es ist in Wasser außerordentlich leicht löslich, in warmem absolutem Alkohol nur sehr wenig, in Äther und Benzol unlöslich. Das Produkt enthielt stets etwas Diammoniumchlorid. Die Analyse ergab darum einen zu hohen Chlorgehalt.

0,5072 g gaben 0,5665 g AgCl.

Berechnet für $C_3H_8O_2N_2$, HCl (140,5):		Gefunden:
Cl	25,27	27,63 %.

Benzalverbindung. Wird durch Schütteln einer wäßrigen Lösung des Hydrazids mit Benzaldehyd als weißer Niederschlag erhalten. Um das gleichzeitig in geringer Menge sich bildende Benzaldazin zu entfernen, verreibt man das Rohprodukt wiederholt mit Äther und krystallisiert es hierauf aus verdünntem Alkohol um. Man erhält so schöne, weiße Krystalle, die bei 158° schmelzen und in absolutem Alkohol leicht löslich, in Wasser und Äther fast unlöslich sind.

0,2435 g gaben 0,5563 g CO_2 und 0,1389 g H_2O.
0,2447 g gaben 30,5 ccm N bei 16° und 762 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2N_2$ (192):		Gefunden:
C	62,50	62,31 %
H	6,25	6,34 „
N	14,58	14,57 „ .

Die Verbindung wurde inzwischen auch von Curtius und Franzen[1]) dargestellt.

o-Oxybenzalverbindung. Entsteht in analoger Weise durch Kondensation von Milchsäurehydrazid mit Salicylaldehyd. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man den Körper rein in Form einer gelben, krystallinen Masse. Unter dem Mikroskop erkennt man gelbe, durchsichtige Krystalle. Schmp. 169°.

0,2295 g gaben 28,5 ccm N bei 18° und 736 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_3N_2$ (208):		Gefunden:
N	13,46	13,88 %.

Benzophenonverbindung. Milchsäurehydrazid und Benzophenon werden in 95 prozent. Alkohol gelöst und die Mischung einige Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Beim Erkalten fällt das Kondensationsprodukt krystallinisch aus, während unverändertes Benzophenon bzw. Hydrazid in Lösung

[1]) Ber. 35, 3240 (1902). Der dort angegebene höhere Schmp. 185° beruht auf einem Druckfehler. Curtius.

bleiben. Man filtriert ab, wäscht mit Äther aus und krystallisiert aus Alkohol um. Farblose Kryställchen, welche aus Säulen oder Nadeln bestehen und bei 158—159° schmelzen. Löslich schon in der Kälte in absolutem Alkohol und in Benzol, unlöslich in Äther und in Wasser.

0,1575 g gaben 14,8 ccm N bei 17° und 761 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_2N_2$ (268):		Gefunden:
N	10,45	10,92 %.

Acetonverbindung. Eine wäßrige Lösung von Milchsäurehydrazid wird mit überschüssigem Aceton einige Stunden lang am Rückflußkühler erwärmt. Beim Eindunsten hinterbleibt eine gelbbraune Flüssigkeit, die beim Erkalten in eine klebrige Masse übergeht. Das Produkt konnte nicht fest erhalten werden. Schon beim Erwärmen mit Wasser tritt teilweiser Zerfall ein, indem Aceton abgespalten wird.

Acetessigesterverbindung. Wird durch mehrstündiges Erwärmen äquimolekularer Mengen Hydrazid und Acetessigester in alkoholischer Lösung und Abdestillieren des Alkohols zunächst als schmutzig weiße, klebrige Masse erhalten, welche in der Kälte fest wird. Das Produkt wird wiederholt mit Wasser verrieben, um das aus abgespaltenem Hydrazin und Acetessigester gleichzeitig gebildete Methylpyrazolon auszuziehen, und dann zweimal aus 95 prozent. Alkohol umkrystallisiert. Die schwach gelbe Substanz bildet beim Erhitzen gegen 200° Blasen, färbt sich schließlich rotbraun und schmilzt bei ungefähr 243°.

0,1380 g gaben 16,5 ccm N bei 16° und 738 mm.

Berechnet für $C_9H_{16}O_4N_2$ (216):		Gefunden:
N	12,96	13,53 %.

Symm. sekundäres Milchsäure-hydrazid, $CH_3.CH(OH).CO.NH.NH.CO.CH(OH).CH_3$.

Läßt man das dickflüssige Milchsäurehydrazid lange Zeit stehen, so erstarrt es teilweise zu einer klebrigen Masse. Beim Aufstreichen auf Ton und Eintrocknen bleibt sekundäres Milchsäurehydrazid als fester, weißer Körper zurück. Durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle werden weiße, zusammenhängende Krusten erhalten.

Unter dem Mikroskop erkennt man rundliche, eisähnliche Aggregate, innerhalb deren undeutlich ausgebildete Krystalle liegen. Das Dihydrazid schmilzt bei 151° und löst sich leicht in Wasser und Essigäther, wenig in absolutem Alkohol und fast gar nicht in Äther und Benzol.

0,1799 g gaben 0,2708 g CO_2 und 0,1132 g H_2O.
0,2146 g gaben 29,7 ccm N bei 15° und 761 mm.

Berechnet für $C_6H_{12}O_4N_2$ (176):		Gefunden:
C	40,91	41,05 %
H	6,82	6,99 „
N	15,91	16,23 „ .

Milchsäure-azid, $CH_3.CH(OH).CO.N_3$.

Die besten Ausbeuten an dieser leicht zersetzlichen Verbindung erhält man bei Anwendung nur kleiner Mengen Hydrazid und möglichst raschem Arbeiten.

15 g Milchsäurehydrazid und 11 g Natriumnitrit werden zusammen in 100 ccm Wasser gelöst und die Flüssigkeit auf 5 kleine Erlenmeyerkölbchen gleichmäßig verteilt. Die Lösungen werden durch Eis gekühlt, auch Eisstückchen hineingeworfen, und dann mit dem doppelten Volumen Äther überschichtet. Unter fortwährender guter Kühlung und Umschütteln wird verdünnte Salzsäure in kleinen Mengen aus einer Bürette zugegeben. Stürmische Gasentwicklung ist dabei nicht zu vermeiden. Man hört mit dem Zusatz von Salzsäure auf, sobald ein in die wäßrige Flüssigkeit eingetauchter Glasstab Jodkaliumstärkepapier beim Betupfen blau färbt. Die ätherische Lösung des Azids wird vom Wasser getrennt und letzteres noch mehrmals ausgeäthert. Die ätherischen Auszüge, welche viel Stickstoffwasserstoff enthalten, werden mit wenig Wasser gewaschen und durch ein trockenes, doppeltes Filter filtriert. Beim Verdunsten des Äthers im Vakuumexsiccator hinterbleibt das Azid als gelbes Öl von äußerst scharfem Geruch. Die Ausbeute ist sehr gering. In die Flamme gebracht, verpufft das Azid nur schwach. Beim Aufbewahren entwickelt es stetig Blasen unter gleichzeitig sichtbarer Abnahme seiner Menge, bis nach verhältnismäßig kurzer Zeit überhaupt nichts mehr übrig bleibt. Es entstehen bei dieser Zersetzung des Milchsäureazids durch die Feuchtigkeit nur leichtflüchtige Produkte,

nämlich Acetaldehyd, Ammoniak, Stickstoff und Kohlensäure. Der Aldehyd kann dabei immer an seinem intensiven Geruch erkannt werden. Die wäßrige Lösung, in der das Azid dargestellt wurde, riecht, besonders beim Stehen, ebenfalls nach Aldehyd.

Milchsäure-anilid. Die ätherische Lösung von Milchsäureazid wird mit überschüssigem, frisch destilliertem Anilin 24 Stunden lang stehen gelassen. Nach dem Verdampfen des Äthers wird aus dem Rückstand das unveränderte Anilin entweder durch Destillation mit Wasserdampf oder durch Schütteln mit viel Wasser und wenig Äther entfernt. Die wäßrige Lösung wird eingedampft und das rohe Anilid mehrmals aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Die reine Substanz bildet weiße Krystalle, die bei 58° schmelzen, und zeigte auch alle übrigen Eigenschaften der schon auf anderem Wege von Leipen[1]) und von Bischoff und Walden[2]) dargestellten Verbindung.

Milchsäure-p-toluidid. Entsteht analog aus Milchsäureazid und p-Toluidin in ätherischer Lösung. Das braungelbe Rohprodukt wird wiederholt aus heißem Benzol, zuletzt unter Zusatz von Tierkohle, umkrystallisiert. Weiße Krystalle, welche sich leicht zu seidenglänzenden Blättchen verfilzen. Schmp. 102—103° in Übereinstimmung mit den Angaben von Leipen[3]), während Bischoff und Walden[4]) den Schmp. 107° fanden.

0.1079 g gaben 0,2657 g CO_2 und 0,0688 g H_2O.
0,1158 g gaben 8,1 ccm N bei 18° und 759 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{13}O_2N$ (179):		Gefunden:
C	67,04	67,16 %
H	7,26	7,09 „
N	7,82	8,07 „

Milchsäureazid und Äthylalkohol.

(Bildung von Acetaldehyd und Allophansäureäthylester.)

Ein mit einem Tropftrichter versehenes Rundkölbchen von $^1/_4$ Liter Inhalt wurde mit einem absteigenden Kühler ver-

[1]) Mon. 9, 48 (1888). [2]) Ann. Chem. 279, 73 (1894).
[3]) Mon. 9, 50 (1888). [4]) Ann. Chem. 279, 89 (1894).

bunden und die anschließende Vorlage in einer Kältemischung gekühlt. Der Kolben ward mit einer $1^1/_2$—2 cm hohen Schicht absoluten Alkohols gefüllt und in einem Wasserbad auf 45 bis 50° erwärmt. Die frisch dargestellten ätherischen Azidlösungen (aus im ganzen 8,5 g Milchsäurehydrazid) wurden durch den Tropftrichter zugegeben, und zwar jede Portion auf einmal, und dann noch so lange erwärmt, bis nichts mehr überging.

Die Flüssigkeit in der Vorlage bestand aus Äther, welcher, wie leicht am Geruch zu erkennen war, größere Mengen von Acetaldehyd enthielt. Beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas fiel Aldehydammoniak in farblosen Krystallen aus.

Die im Destillationskolben zurückgebliebene alkoholische Lösung wurde zunächst auf dem Wasserbade eingeengt. Schon dabei schied sich ein fester, weißer Körper ab, und beim Erkalten bildeten sich sternförmige Krystalle, welche unter dem Mikroskop farblose Nadeln zeigten. Sie wurden abgesaugt und erst mit wenig Alkohol, dann mit Äther gewaschen. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser oder verdünntem Alkohol schmolz der Körper bei 190°. Er besaß alle Eigenschaften des Allophansäureäthylesters. Ausbeute: 0,58 g.

I. 0,1244 g gaben 0,1671 g CO_2 und 0,0674 g H_2O.
0,1072 g gaben 19,4 ccm N bei 11° und 760 mm.
II. 0,0977 g gaben 18,7 ccm N bei 20° und 754 mm.
III. 0,1511 g gaben 28,1 ccm N bei 15° und 757 mm.

	Berechnet für $C_4H_8O_3N_2$ (132):	Gefunden: I.	II.	III.	
C	36,36	36,63	—	—	%
H	6,06	6,02	—	—	„
N	21,22	21,57	21,72	21,70	„ .

Darstellung von β-Oxypropionsäureestern.

Als Ausgangsmaterial diente käufliche β-Jodpropionsäure. Diese wurde mit feuchtem Silberoxyd zunächst in β-oxypropionsaures Silber und letzteres sodann durch Schütteln der wäßrigen Lösung mit Methyl- bzw. Äthyljodid in den Methyl- bzw. Äthylester der β-Oxypropionsäure übergeführt.

Die β-Jodpropionsäure wurde von Merck bezogen. Sie

muß möglichst rein sein und fast farblose, kleine Krystallblättchen vom Schmp. 82° bilden, die in heißem Wasser völlig löslich sind. Braungefärbte und großblättrige Präparate, die nach freiem Jod riechen und sich in Wasser nicht ohne Rückstand auflösen, sind wenig geeignet.

Eine hochcylindrische und breithalsige Präparatenflasche von $^1/_2$ Liter Inhalt wird mit 20 g β-Jodpropionsäure und 150 ccm Wasser beschickt und in einem Wasserbade erwärmt. Gleichzeitig wird etwas mehr als die berechnete Menge feuchtes Silberoxyd dargestellt durch Fällen einer Lösung von 36—38 g Silbernitrat mit einer heiß gesättigten Lösung von Baryumhydroxyd. Sobald sich die β-Jodpropionsäure in dem heißen Wasser gelöst hat, wird das frisch gefällte Silberoxyd in kleinen Portionen unter stetigem Umrühren hinzugegeben. Fast augenblicklich bildet sich der gelbe Niederschlag von Jodsilber. Hat man alles Silberoxyd eingetragen, so erwärmt man noch 2—3 Stunden lang auf dem Wasserbade. Trotz des Überschusses an Silberoxyd dauert es oft geraume Zeit, bis die Lösung neutral oder schwach alkalisch reagiert. Die so erhaltene Lösung von hydracrylsaurem Silber hat die Eigenschaft, einen Teil des entstandenen Jodsilbers aufzulösen. Fügt man Wasser hinzu, so entsteht eine gelbe Trübung, indem das Jodsilber je nach dem Grade der Verdünnung ganz oder teilweise ausfällt. Nach dem Erkalten setzt sich das Jodsilber und das überschüssige Silberoxyd am Boden des Gefäßes ab, und darüber steht die klare Lösung des Silbersalzes, welche durch gelöstes Jodsilber gelb gefärbt ist.

Man fügt nun 15 g Methyljodid bzw. 16 g Äthyljodid zu, verkorkt die Flasche und schüttelt zunächst nicht zu heftig. Sofort bildet sich unter Erwärmen neues Jodsilber. Man öffnet darauf vorsichtig die Flasche, läßt den Überdruck heraus, verschließt wieder und schüttelt von neuem. Dieses Verfahren wird einigemale wiederholt, damit kein allzugroßer Druck in der Flasche entstehen kann. Erst wenn die anfänglich heftige Reaktion aufgehört hat, schüttelt man die fest verschnürte Flasche noch 3—4 Stunden lang auf der Maschine. Nach dieser Zeit ist die Umsetzung gewöhnlich beendet. Zur Prüfung wird eine kleine Probe abfiltriert, mit Salpetersäure schwach angesäuert und dann verdünnte Salzsäure zugetropft.

Es darf kein Niederschlag von Chlorsilber entstehen, höchstens ein schwaches Opalisieren.

Zunächst wird nun das unverbrauchte Alkyljodid entfernt mittels eines starken Gebläseluftstroms, den man auf die Oberfläche der Flüssigkeit richtet, und welcher das Methyl-, bzw. Äthyljodid in kurzer Zeit mit sich fortreißt. Dann gießt man die Lösung von den Silberniederschlägen ab und füllt die Flasche mit Äther, um die Niederschläge zu extrahieren. Die abgegossene Lösung, welche nicht klar zu sein braucht, wird mit Kochsalz gesättigt und ausgeäthert. Man nimmt dazu jenen Äther, den man zuvor mit den Silberrückständen durchgeschüttelt hat. Sowohl die Niederschläge in der Flasche, wie auch die wäßrige Lösung des Esters müssen wiederholt ausgeäthert werden. Der letzte ätherische Auszug darf beim Verdunsten nur noch ganz schwach den charakteristischen Geruch des β-Oxypropionsäureesters liefern. Die vereinigten ätherischen Auszüge werden 24 Stunden lang über entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers bleibt der rohe Ester als gelbe Flüssigkeit zurück.

Man erhält aus 20 g β-Jodpropionsäure im günstigsten Falle 2,5 g rohen β-Oxypropionsäuremethylester oder fast 3 g Äthylester, entsprechend 25% der Theorie. Bei der Destillation der rohen Ester geht nur etwa die Hälfte unzersetzt über.

β-Oxypropionsäure-methylester, $CH_2(OH).CH_2.CO_2CH_3$.

Unterwirft man den rohen Methylester der Destillation, so geht zwischen 177 und 184° bei 746 mm eine farblose Flüssigkeit über, welche aus der reinen Verbindung und Spuren von Acrylsäuremethylester besteht. Beim weiteren Erhitzen über 184° steigt das Thermometer rasch auf 195—196° (s. S. 191). Der so erhaltene Ester besitzt einen scharfen Geruch, welcher von Spuren Acrylsäureester herrührt und bei längerem Stehen im Vakuumexsiccator verschwindet.

0,1352 g gaben 0,2267 g CO_2 und 0,0912 g H_2O.

Berechnet für $C_4H_8O_3$ (104):		Gefunden:
C	46,15	45,73 %
H	7,70	7,50 „ .

Das spezifische Gewicht wurde wie folgt bestimmt: Ein Pyknometer vom Eigengewicht 1,4519 g wog, mit Ester gefüllt, 2,5805 g, mit destilliertem Wasser gefüllt, 2,4724 g. Die Versuchstemperatur betrug 16°. Da Wasser von 16° eine Dichte von 0,99898 besitzt, so berechnet sich daraus für den Ester eine solche von 1,105. Das spezifische Gewicht des isomeren α-Oxypropionsäuremethylesters (Milchsäuremethylesters) beträgt 1,118.[1])

β-Oxypropionsäuremethylester, welcher bisher noch nicht beschrieben wurde, ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von eigenartigem, nicht unangenehmem Geruch. Er mischt sich in jedem Verhältnis mit Wasser, Alkohol und Äther. Schon bei schwachem Erwärmen und auch bei längerem Aufbewahren zersetzt sich der Ester ein wenig und nimmt den schon erwähnten scharfen Geruch an. Erhitzt man ihn längere Zeit mit Wasser und dampft hierauf ein, so hinterbleibt sirupförmige Hydracrylsäure.

β-Oxypropionsäure-äthylester, $CH_2(OH).CH_2.CO_2C_2H_5$.

Diese Verbindung wurde zuerst von Klimenko und Rafailowitsch[2]) durch Erhitzen von Paracrylsäure mit absolutem Alkohol dargestellt. Sie fanden den Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck bei 185—190°. Wir beobachteten bei der Destillation obigen rohen Esters den gleichen Siedepunkt, konnten jedoch bis 192—193° auffangen; erst dann stieg das Thermometer rasch an. Unter 16 mm Druck destillierte der Ester langsam zwischen 110—120° über. In beiden Fällen wurden scharfriechende Destillate erhalten. Dieser scharfe Geruch, von Acrylsäureäthylester herrührend, verschwand beim Erwärmen im Vakuum auf 40—45°. Der reine Äthylester besitzt denselben charakteristischen Geruch wie der Methylester und bildet eine farblose Flüssigkeit, die sich in jedem Verhältnis mit Wasser, Alkohol und Äther mischt.

I. 0,1463 g gaben 0,2680 g CO_2 und 0,0991 g H_2O.
II. 0,1622 g gaben 0,2962 g CO_2 und 0,1109 g H_2O.

---

[1]) Schreiner, Ann. Chem. 197, 12, 21 (1879).
[2]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 26, 413 (1894).

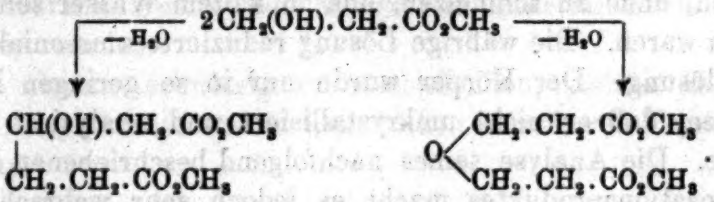
	Berechnet für $C_5H_{10}O_3$ (118):	Gefunden: I.	II.
C	50,85	49,96	49,80%
H	8,47	7,53	7,60 „ .

β-Oxypropionsäureäthylester wurde inzwischen noch auf anderem Wege erhalten, nämlich von Bouveault[1]) als Nebenprodukt bei der Elektrolyse des Natriumsalzes von Bernsteinsäuremonoäthylester, von Curtius und Müller[2]) aus β-Aminopropionsäureäthylester und salpetriger Säure und endlich von Blaise und Maire[3]) aus Formaldehyd, Bromessigester und Zink. Das letzte Verfahren ist wohl zur Darstellung des Esters am bequemsten.

Untersuchung der bei der Destillation des β-Oxypropionsäuremethylesters auftretenden Zersetzungsprodukte.

Bei der Destillation des rohen Esters (s. S. 189) unter gewöhnlichem Druck geht zunächst die reine Verbindung zwischen 177—184° über. Dann steigt das Thermometer rasch auf 195°. Das bei 195—196° aufgefangene farblose Destillat wurde für sich untersucht. Frisch destilliert, besaß es einen scharfen Beigeruch, bei längerem Stehen im Vakuumexsiccator wurde es fast geruchlos. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

Die Konstitution dieser Verbindung konnte nicht mit Sicherheit ermittelt werden. Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen paßten nur annähernd auf die Formel $C_8H_{14}O_5$ eines durch Abspaltung von 1 Mol. Wasser aus 2 Mol. Hydracrylsäuremethylester möglicherweise zunächst entstehenden Paradipimalsäure- bzw. Dihydracrylsäuredimethylesters:



[1]) Bull. soc. chim. [3] 29, 1044 (1903).
[2]) Ber. 37, 1276 (1904).
[3]) Bull. soc. chim. [4] 3, 266 (1908).

I. 0,1936 g gaben 0,3460 g CO_2 und 0,1097 g H_2O.
II. 0,2211 g gaben 0,3978 g CO_2 und 0,1303 g H_2O.

	Berechnet für $C_5H_{14}O_5$ (190):	Gefunden: I.	II.
C	50,53	48,74	49,07 %
H	7,37	6,30	6,55 „ .

Außerdem entstehen bei der Destillation des rohen Hydracrylsäuremethylesters und ebenso des Äthylesters schmierige und harzige Probukte, welche nicht weiter untersucht wurden.

β-Oxypropionsäureester und Hydrazinhydrat.

I. Versuch.

β-Oxypropionsäureester, langsam zu überschüssigem Hydrazinhydrat hinzugefügt, mischt sich damit sofort unter sehr starker Wärmeentwicklung. Das Gemenge wurde noch einige Zeit lang erwärmt und dann das überschüssige Hydrazin durch Abdestillieren unter vermindertem Druck entfernt. Es hinterblieb eine gelbe, schmierige Masse, welche mit Benzaldehyd kein Kondensationsprodukt lieferte.

II. Versuch.

3 g β-Oxypropionsäureäthylester wurden in absolutem Alkohol gelöst und die Lösung allmählich unter Kühlung in 2 g frisch destilliertes Hydrazinhydrat eingetragen. Es trat Wärmeentwicklung und gleichzeitig starke Gasentwicklung auf, und die Flüssigkeit nahm einen ätherischen Geruch an. Letzterer verschwand allmählich wieder, und es begann sich ein fester, schwach gelb gefärbter Körper abzuscheiden. Er wurde nach dreitägigem Stehen in der Kälte abfiltriert. Die Substanz bildete seidenglänzende Schüppchen, welche sich bei 240° gelb färbten, ohne zu schmelzen, und in kaltem Wasser sehr leicht löslich waren. Die wäßrige Lösung reduzierte ammoniakalische Silberlösung. Der Körper wurde nur in so geringen Mengen erhalten, daß er nicht umkrystallisiert und analysiert werden konnte. Die Analyse seines nachfolgend beschriebenen Benzalkondensationsproduktes macht es jedoch sehr wahrscheinlich, daß er β-Hydrazino-propionsäure-hydrazid,

$$NH_2.NH.CH_2.CH_2.CO.NH.NH_2,$$

darstellt.

Beim Schütteln der wäßrigen Lösung des Hydrazids mit Benzaldehyd schied sich ein weißes Kondensationsprodukt ab. Es wurde aus heißem, verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltenen weißen Krystalle färbten sich beim Erhitzen bei 220° zunächst gelb, bei noch höherer Temperatur dunkler und schmolzen etwas über 240°. Die Analyse ergab auf Dibenzal-β-hydrazino-propionsäure-hydrazid,

$$C_6H_5.CH{:}N.NH.CH_2.CH_2.CO.NH.N{:}CH.C_6H_5,$$

stimmende Zahlen.

0,1011 g gaben 16,5 ccm N bei 15° und 758 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{18}ON_4$ (294):		Gefunden:
N	19,05	19,07 %.

III. Versuch.

2,6 g β-Oxypropionsäureäthylester und 2 g Hydrazinhydrat wurden in 60—80 ccm Wasser gelöst und unter 14—16 mm Druck das Wasser und zum Schluß auch das überschüssige Hydrazinhydrat allmählich abdestilliert. Der feste, gelbe Rückstand löste sich leicht in Wasser und Alkohol. Die wäßrige Lösung gab mit Benzaldehyd eine geringe, schwach gelb gefärbte Ausscheidung, welche abfiltriert und mit Äther gewaschen wurde. Dieses Produkt schmolz bei ungefähr 185° und zeigte bei der Analyse annähernd die erwartete Zusammensetzung eines Benzal-β-oxypropionsäure-hydrazids,

$$CH_2(OH).CH_2.CO.NH.N{:}CH.C_6H_5.$$

0,0898 g gaben 12,7 ccm N bei 19° und 754 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2N_2$ (192):		Gefunden:
N	14,58	16,12 %.

Beim Umkrystallisieren der rohen Benzalverbindung aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf fast 200°. Die umkrystallisierte Sustanz konnte aus Mangel an Material noch nicht untersucht werden.

Die überaus schwierig zu beschaffenden, kleinen Mengen von Hydracrylsäureestern reichten bisher zu weiteren Versuchen nicht aus.

Versuche zur Darstellung von β-Oxypropionsäure-azid.

Das bei obigem III. Versuch aus dem Ester und Hydrazinhydrat zunächst entstandene feste Produkt, das, wenn auch

nur in geringer Menge, β-Oxypropionsäurehydrazid enthalten mußte, wurde in Wasser gelöst und mit einem Viertel seines Gewichts Natriumnitrit versetzt. Die wäßrige Lösung wurde mit dem gleichen Volumen Äther überschichtet und dann unter guter Kühlung verdünnte Salzsäure tropfenweise zugegeben. Die ätherische Lösung, welche β-Oxypropionsäure-azid,

$$CH_2(OH).CH_2.CO.N_3,$$

enthalten sollte, wurde zweimal mit Wasser gewaschen und dann durch ein trockenes, doppeltes Filter filtriert. Beim Verdampfen des Äthers im Vakuum blieben kaum sichtbare Spuren eines scharf riechenden Körpers zurück.

Mehrere solcher ätherischer Azidlösungen wurden mit absolutem Alkohol auf 40—50° erwärmt und so gleichzeitig der Äther verdampft. Beim Erkalten schieden sich keine Krystalle von Allophansäureäthylester ab. Nach dem Verdampfen des Alkohols blieben geringe Mengen eines erstarrenden Körpers zurück, der, auf dem Wasserbad schwach erwärmt, wieder flüssig wurde. Ob dieser Körper das erwartete, auf anderem Wege bereits von Franchimont und Lublin[1]) dargestellte β-Oxyäthyl-urethan,

$$CH_2(OH).CH_2.NH.CO_2C_2H_5,$$

enthielt, konnte wegen der äußerst geringen Menge nicht festgestellt werden.

Das rohe Urethan wurde darum zur Überführung in β-Oxäthyl-amin (Aminoäthylalkohol),

$$CH_2(OH).CH_2.NH_2,$$

mit verdünnter Salzsäure fast zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Natronlauge deutlich alkalisch gemacht und hierauf die Flüssigkeit ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Äthers blieben kleine Öltröpfchen zurück, deren Eigenschaften indessen nicht mit dem von Knorr[2]) beschriebenen Äthanolamin übereinstimmten. Gleich dem letzteren lösten sie sich in Alkohol und verdünnten Säuren, unterschieden sich von demselben aber durch ihre Unlöslichkeit in Wasser. Es

[1]) Rec. trav. chim. 21, 48 (1902).
[2]) Ber. 30, 911 (1897).

gelang ferner nicht, das charakteristische Dibenzoylderivat[1]) durch Einwirkung von Benzoylchlorid in alkalischer Lösung darzustellen.

IX. Hydrazid und Azid der Diphenylglykolsäure.

[Bearbeitet von **Alfred Goldberg.**[2])]

Diphenyl-glykolsäure-hydrazid, $(C_6H_5)_2C(OH).CO.NH.NH_2$.

Der erforderliche Benzilsäureäthylester wurde durch Behandeln des Silbersalzes der Säure mit Jodäthyl folgendermaßen dargestellt:

50 g Benzilsäure werden in 300 ccm Wasser suspendiert und unter Umrühren so lange Ammoniak zugesetzt, bis klare Lösung eintritt. Die alkalische Flüssigkeit wird mit verdünnter Salpetersäure ganz schwach angesäuert und mit der berechneten Menge Silbernitratlösung das in Wasser unlösliche Silbersalz ausgefällt. Letzteres wird abgesaugt, mit Alkohol, Äther und schließlich mit Benzol gewaschen und 12—24 Stunden lang bei 60—65° getrocknet. Das vollkommen trockene Salz wird in einem Kolben mit Rückflußkühler mit Äther zu einem Brei angerührt und unter Kühlung portionsweise das $1^1/_2$fache der berechneten Menge Jodäthyl hinzugefügt. Da hierbei starke Erwärmung eintritt, so empfiehlt es sich, den Kolben durch Eintauchen in kaltes Wasser zu kühlen. Das Reaktionsgemisch wird hierauf noch 1—2 Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt, dann 5—6 mal ausgeäthert und die ätherische Lösung über wasserfreiem Natriumsulfat 12 Stunden lang getrocknet. Nach dem Abtreiben des Äthers wird das zurückbleibende dickflüssige Öl im Vakuum destilliert. Siedep. 188 bis 190° bei 15 mm. Das farblose Destillat krystallisiert nach einiger Zeit in rhombischen Tafeln, die bei 34° schmelzen. Die Ausbeute an Benzilsäureester beträgt ca. 85% der Theorie.

Wie inzwischen Acree[3]) gezeigt hat, kann man den Ester einfacher und mit noch besserer Ausbeute nach der Esteri-

---

[1]) Ber. **30**, 914 (1897).

[2]) Alfred Goldberg, „Hydrazid und Azid der Diphenylglykolsäure". Inaug.-Diss. Heidelberg 1903. Druck von C. W. Moriell.

[3]) Ber. **37**, 2764 (1904).

fizierungsmethode von E. Fischer und Speier[1]) durch Kochen von Benzilsäure mit verdünnter alkoholischer Salzsäure darstellen.

Zur Überführung in Diphenylglykolsäurehydrazid werden 20 g Ester in absolutem Alkohol gelöst, mit 8 g Hydrazinhydrat versetzt und 2—3 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die klare Flüssigkeit erstarrt nach einiger Zeit zu einer weißen Krystallmasse. Diese wird abgesaugt, mit wenig Alkohol und viel Äther gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält 10—12 g Rohprodukt und daraus fast ebenso viel ganz reines Hydrazid, entsprechend einer Ausbeute von 53—63 %.

0,1336 g gaben 0,3405 g CO_2 und 0,0711 g H_2O.
0,1672 g gaben 17,5 ccm N bei 21° und 753 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{14}O_2N_2$ (242):		Gefunden:
C	69,42	69,51 %
H	5,79	5,91 „
N	11,57	11,80 „ .

Diphenylglykolsäurehydrazid krystallisiert aus verdünntem Alkohol in schneeweißen Nadeln, die bei 168—169° schmelzen. Es ist in warmem Alkohol und Benzol leicht, in Wasser schwer löslich, in Äther fast und in Ligroin ganz unlöslich. Das Hydrazid reduziert alkoholische Silberlösung beim Kochen unter Bildung eines Silberspiegels. Es ist weder bei gewöhnlichem Druck noch im Vakuum destillierbar, da es sich schon wenige Grade über seinem Schmelzpunkt unter Entwicklung von Ammoniak und Bildung kohliger Massen zersetzt.

Hydrochlorid. Das Hydrazid wird in möglichst wenig absolutem Alkohol suspendiert, das halbe Volumen Äther hinzugefügt und unter starker Kühlung trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Die zunächst entstehende Lösung erstarrt schließlich zu einem weißen Krystallbrei. Dieser wird abgesaugt, mit ganz wenig eiskaltem absolutem Alkohol und viel trockenem Äther gewaschen und im Vakuum über Kali längere Zeit stehen gelassen. Ausbeute ungefähr 61 %. Das Salz schmilzt bei 174—176° unter völliger Zersetzung. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser, löslich in Benzol und Eisessig, unlöslich in Äther und Ligroin.

[1]) Ber. 28, 3252 (1895).

I. 0,5544 g gaben 0,2781 g AgCl.
II. 0,5732 g gaben 0,2859 g AgCl.

Berechnet für $C_{14}H_{14}O_2N_2$, HCl (278,5):		Gefunden: I.	II.
Cl	12,75	12,41	12,34 % .

Natriumsalz. Eine Lösung des Hydrazids in möglichst wenig warmem Alkohol wird mit einer filtrierten konzentrierten Lösung der berechneten Menge Natrium in absolutem Alkohol versetzt und zu der sich braun färbenden Flüssigkeit so lange alkoholfreier Äther zugefügt, bis sich der Niederschlag nicht mehr vermehrt. Das abgesaugte und mit Äther gewaschene, sorgfältig getrocknete, bräunliche Produkt ließ sich nicht durch Umkrystallisieren reinigen. Es schmilzt gegen 158—160°.

0,4958 g gaben 0,1205 g Na_2SO_4.
0,1659 g gaben 15,0 ccm N bei 20° und 758 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{13}O_2N_2Na$ (264):		Gefunden:
Na	8,71	7,87 %
N	10,61	10,32 „ .

Benzalverbindung. Scheidet sich beim Schütteln einer Lösung von 3 g Diphenylglykolsäurehydrazid in stark verdünntem Alkohol mit 1,3 g Benzaldehyd als flockiger Niederschlag ab. Versetzt man die Lösung des Kondensationsproduktes in warmem Alkohol mit heißem Wasser bis zur Trübung, so krystallisieren nach dem Erkalten weiße Nadeln aus, die bei 198° schmelzen. Sie sind in Alkohol sehr leicht löslich, in Äther und Benzol löslich und in Wasser und in Ligroin unlöslich.

0,1897 g gaben 14,5 ccm N bei 21° und 750 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{18}O_2N_2$ (330):		Gefunden:
N	8,48	8,59 % .

o-Oxybenzalverbindung. 3 g Hydrazid werden in warmem Alkohol gelöst und 1,5 g Salicylaldehyd hinzugefügt. Die Oxybenzalverbindung krystallisiert nach einigen Stunden in weißen Nadeln aus. Diese werden abgesaugt und mit verdünntem Alkohol gewaschen. Schmp. 244—245°. Schwer löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, fast unlöslich in Äther, ganz unlöslich in Wasser und Ligroin.

0,2107 g gaben 15,1 ccm N bei 16° und 760 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{18}O_2N_2$ (346):		Gefunden:
N	8,09	8,35 %.

Acetonverbindung. Wird durch Schütteln der verdünnten alkoholischen Lösung des Hydrazids mit Aceton dargestellt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Stark glänzende Täfelchen, die bei 190° schmelzen.

0,1865 g gaben 16,4 ccm N bei 19° und 762 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{18}O_2N_2$ (282):		Gefunden:
N	9,93	10,13 %.

Acetophenonverbindung. Da Acetophenon sich mit dem Hydrazid in alkoholischer Lösung nur sehr langsam und unvollständig kondensiert, so schmilzt man am besten äquimolekulare Mengen der Komponenten direkt im Ölbad zusammen und erhitzt $^1/_2$ Stunde lang auf 160—170° unter öfterem Umrühren. Nach dem Erkalten wird die erstarrte Masse aus Alkohol umkrystallisiert. Weiße Nadeln vom Schmp. 180—181°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in Äther, unlöslich in Wasser und Ligroin.

0,1794 g gaben 18,1 ccm N bei 21° und 752 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{20}O_2N_2$ (344):		Gefunden:
N	8,14	8,22 %.

Bei dem Versuch, die Benzophenonverbindung darzustellen, wurde auch bei direktem Erhitzen der Komponenten auf 170° das Hydrazid unverändert zurückerhalten; auch bei 270° trat keine Kondensation, sondern nur starke Zersetzung des Hydrazids unter Ammoniakentwicklung ein.

Acetessigesterverbindung. 3 g Diphenylglykolsäurehydrazid und ca. 2 g Acetessigester werden im Ölbad $^1/_2$ Stunde lang auf 160—180° erhitzt. Der beim Erkalten entstehende Krystallbrei wird auf Ton abgepreßt und aus verdünntem Alkohol umkrysallisiert. Man erhält so mikroskopisch kleine, weiße Prismen, die bei 114—115° schmelzen.

0,1507 g gaben 10,8 ccm N bei 20° und 754 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{22}O_4N_2$ (354):		Gefunden:
N	7,91	8,13 %.

Brenztraubensäureverbindung. Fällt beim Schütteln einer stark verdünnten alkoholischen Lösung von 3 g Hydrazid

mit 1 g Brenztraubensäure als voluminöser Niederschlag fast quantitativ aus und wird aus heißem, verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Weiße Nadeln vom Schmp. 197—198°.

0,1703 g gaben 13,7 ccm N bei 21° und 754 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{16}O_4N_2$ (312):		Gefunden:
N	8,97	9,08 %.

Monoacetylverbindung. Das Hydrazid wird in wenig verdünnter Salzsäure gelöst und unter Kühlung und Zusatz von Kalilauge mit überschüssigem Essigsäureanhydrid geschüttelt. Der abgeschiedene weiße Körper bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, weiße, blätterige Kryställchen vom Schmp. 192—194°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Äther, Benzol und Wasser, unlöslich in Ligroin.

0,1525 g gaben 14,2 ccm N bei 30° und 754 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_5N_2$ (284):		Gefunden:
N	9,86	10,02 %.

Monobenzoylverbindung. Entsteht analog obiger Acetylverbindung beim Schütteln der salzsauren Lösung des Hydrazids mit überschüssigem Benzoylchlorid unter Zusatz von Kalilauge und krystallisiert aus verdünntem Alkohol in weißen Nädelchen vom Schmp. 156—157°. In Alkohol, Äther und Eisessig leicht löslich, in Benzol und Wasser schwer löslich, in Ligroin unlöslich.

0,1652 g gaben 0,4423 g CO_2 und 0,0785 g H_2O.
0,1730 g gaben 12,6 ccm N bei 23° und 757 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{18}O_3N_2$ (346):		Gefunden:
C	72,83	73,02 %
H	5,20	5,28 „
N	8,09	8,17 „ .

Symm. sekundäres Diphenyl-glykolsäure-hydrazid,
$(C_6H_5)_2C(OH).CO.NH.NH.CO.C(OH)(C_6H_5)_2$.

3 g Diphenylglykolsäurehydrazid werden in heißem, stark verdünntem Alkohol gelöst und unter Kochen am Rückflußkühler portionsweise so lange festes Jod hinzugefügt, bis nur noch kaum Gasentwicklung zu bemerken ist. Beim Erkalten fällt eine blätterige, stark braun gefärbte Masse aus, die ab-

gesaugt und mit wenig Alkohol und viel Äther gewaschen wird. Das Rohprodukt wird, um es von unverändertem primärem Hydrazid zu befreien, in warmem absoluten Alkohol gelöst und etwas verdünnte Salzsäure zugesetzt. Beim Erkalten bleibt das Monohydrazid als Hydrochlorid in Lösung, während das Dihydrazid in farblosen Nadeln ausfällt. Die Krystalle werden abgesaugt und mit wenig verdünntem Alkohol gewaschen. Das Dihydrazid ist in Alkohol und Eisessig ziemlich leicht löslich, in Benzol und Äther dagegen sehr schwer löslich, in Wasser und Ligroin unlöslich. Es schmilzt bei 256—257°.

0,1635 g gaben 0,4469 g CO_2 und 0,0770 g H_2O.
0,2314 g gaben 12,9 ccm N bei 17° und 758 mm.

Berechnet für $C_{28}H_{24}O_4N_2$ (452):		Gefunden:
C	74,34	74,54 %
H	5,31	5,23 „
N	6,19	6,45 „ .

Die Substanz spaltet erst nach längerem Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Rohr auf 120° Hydrazinsalz ab.

Bei dem Versuche, das Dihydrazid durch 4—5 stündiges Erhitzen des Monohydrazids mit der äquivalenten Menge Ester im Rohr auf 140—150° darzustellen, wurden die Ausgangsstoffe fast quantitativ unverändert zurückerhalten.

Diphenyl-glykolsäure-azid, $(C_6H_5)_2C(OH).CO.N_3$.

3 g Diphenylglykolsäurehydrazid werden in einem Erlenmeyerkolben in dem zweifachen Volumen Wasser suspendiert und etwas verdünnte Salzsäure zugesetzt, so daß die klar gewordene Lösung eben sauer reagiert. Die Lösung des salzsauren Hydrazids wird nun in einer Kältemischung abgekühlt und vorsichtig eine verdünnte wäßrige Lösung von 1 g Natriumnitrit zutropfen gelassen. Jeder Tropfen erzeugt einen dicken, weißen Niederschlag, der sich aber beim Schütteln zusammenballt und eine harzige, an der Gefäßwandung fest anhaftende Masse bildet. Um diese von der Salzlösung zu trennen, wird die letztere abgegossen und mehrmals mit Eiswasser geschüttelt und abgewaschen. Das so erhaltene Diphenylglykolsäureazid ist in Alkohol und Äther spielend löslich, in ersterem schon in der Kälte unter Gasentwicklung. In Wasser ist es ganz unlöslich.

Von Natronlauge wird das Azid schon in der Kälte aufgenommen; die Flüssigkeit entwickelt beim Erwärmen kein Ammoniak. Säuert man dieselbe mit verdünnter Schwefelsäure an, so fällt Benzilsäure aus, die an ihrem Schmp. 150° erkannt wurde; in der Lösung ist Stickstoffwasserstoff enthalten.

Diphenylglykolsäureazid und Äthylalkohol.

a) Untersuchung der gasförmigen Zersetzungsprodukte.

In einem Kölbchen wurden 2 g Hydrazid wie oben in das Azid übergeführt, die Flüssigkeit abgegossen und das klebrige Produkt mit eiskaltem Wasser abgewaschen. In das Kölbchen, welches die harzige Masse des Azids enthielt, wurde nunmehr ein kleines Reagensglas mit flachem Boden derart hineingebracht, daß der darin enthaltene Alkohol mit dem Azid nicht in Berührung kam. Nun wurde das Kölbchen der Reihe nach mit kleinen Waschfläschchen, welche Silberlösung bzw. Barytwasser enthielten, verbunden. Von da aus führte ein enges Rohr in einen umgekehrten Meßzylinder bis oben hinein, der in einem Kropfzylinder mit Wasser stand. Die entwickelte Gasmenge konnte so direkt aus der Menge des verdrängten Wassers abgelesen werden. Nach beendeter Zusammenstellung des Apparates wurde durch Schütteln des Kölbchens das Reagensglas umgeworfen und der Alkohol dadurch mit dem Azid in Berührung gebracht. Die sofort beginnende Gasentwicklung war nach zehn Minuten langem schwachem Kochen beendet. Die Silberlösung schien nur schwach von ausgeschiedenem Stickstoffsilber getrübt, dagegen entstand im Barytwasser ein dicker Niederschlag von kohlensaurem Barium. Im Meßzylinder wurde nach dem Erkalten des Apparates die entwickelte Gasmenge abgelesen.

I. Versuch:	Erhalten	250 ccm	N	}	im Mittel 239 ccm N.
II. „	„	225	„ „		
III. „	„	240	„ „		

Da bei mehreren angestellten Versuchen die entstandenen Gasmengen verschieden groß ausfielen, so muß angenommen werden, daß die Zersetzung des Azids nicht immer in gleicher Weise verläuft. Hierfür spricht auch der Umstand, daß die

Mengen des bei der Zersetzung neben dem Benzophenon entstehenden Diphenylglykolsäureamids, je nach dem Wassergehalt des Azids, verschiedene sind.

b) Untersuchung der festen Zersetzungsprodukte.

Die im Zersetzungskölbchen befindliche alkoholische Flüssigkeit wurde, um sie vom Wasser völlig zu befreien, mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Filtrieren und Abdestillieren des Alkohols hinterblieb ein bräunlich gefärbtes Öl, welches beim Stehen im Vakuumexsiccator zu einem Krystallbrei erstarrte. Dieser wurde mit Ligroin ausgezogen, abgesaugt und aus Benzol umkrystallisiert, wobei rhombische Tafeln vom Schmp. 154° erhalten wurden. Die Substanz besaß alle Eigenschaften des von Klinger und Standke[1]) schon auf anderem Wege dargestellten Diphenylglykolsäureamids (Benzilsäureamids),

$$(C_6H_5)_2C(OH).CO.NH_2,$$

und zeigte bei der Analyse auch die erwartete Zusammensetzung.

I. 0,1590 g gaben 0,4325 g CO_2 und 0,0846 g H_2O.
0,1829 g gaben 10,1 ccm N bei 15° und 749 mm.

II. 0,1732 g gaben 0,4715 g CO_2 und 0,0902 g H_2O.
0,1693 g gaben 9,3 ccm N bei 15° und 746 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}O_2N$ (227):	Gefunden: I.	II.
C	74,01	74,18	74,24 %
H	5,73	5,91	5,79 „
N	6,16	6,37	6,31 „ .

Zur weiteren Charakterisierung wurde die Verbindung mit Kalilauge verseift und die so entstehenden Mengen Ammoniak und Benzilsäure quantitativ bestimmt.

0,6 g Substanz wurden mit starker Kalilauge gekocht und das entweichende Ammoniak in überschüssiger titrierter Salzsäure aufgefangen. Die zurückbleibende alkalische Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert und bis zur Bildung einer Krystallhaut auf dem Wasserbade eingeengt. Nach dem Er-

[1]) Ber. 22, 1214 (1889).

kalten hatte sich ein reichlicher Niederschlag von Benzilsäure abgeschieden. Er wurde abgesaugt und gewogen.

	Berechnet:	Gefunden:
Benzilsäure	0,603 g	0,48 g
Ammoniak	0,045 g	0,041 g

Die beim Ausziehen des rohen Diphenylglykolsäureamids mit Ligroin erhaltene Lösung wurde verdunsten gelassen, wobei ziemlich große, derbe Krystalle erhalten wurden. Diese wurden in wenig verdünntem Alkohol gelöst. Beim Kühlen der Lösung in Eiswasser fielen schöne, farblose Krystalle aus vom Schmp. 48—49°. Sie wurden durch ihre Eigenschaften und die Analyse als Benzophenon erkannt.

0,1760 g gaben 0,5523 g CO_2 und 0,0886 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{10}O$ (182):	Gefunden:
C 85,71	85,59 %
H 5,49	5,59 „ .

Zur Identifizierung wurde das erhaltene Benzophenon endlich noch in das Oxim übergeführt. Letzteres zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den erwarteten Schmp. 140° und gab bei der Analyse folgende Zahlen.

0,1679 g gaben 0,4885 g CO_2 und 0,0874 g H_2O.
0,1910 g gaben 12,0 ccm N bei 17° und 759 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{11}ON$ (197):	Gefunden:
C 79,19	79,35 %
H 5,58	5,78 „ .
N 7,11	7,28 „ .

Wird das frisch gefällte Azid, wie oben angegeben, nur mit eiskaltem Wasser gewaschen und mit Alkohol verkocht, so erhält man mehr Benzophenon als Diphenylglykolsäureamid. Wird dagegen das Azid in Äther gelöst, die kalte ätherische Lösung schnell durch ein doppeltes Filter filtriert, wodurch also ziemlich viel Feuchtigkeit zurückgehalten wird, und dann mit Alkohol erwärmt, so entsteht umgekehrt mehr Diphenylglykolsäureamid als Benzophenon.

Diphenylglykolsäureazid und Wasser.

Wenn man das Azid mit Wasser bei Zimmertemperatur stehen läßt, so zerfließt es zu einem Öl, welches das Wasser

milchig trübt und sich allmählich unter Gasentwicklung und Bildung von Stickstoffwasserstoff zersetzt. Erwärmt man die Lösung, so scheidet sich ein krystallinisch erstarrendes Öl ab, welches als Benzophenon erkannt wurde. Das daraus zur Charakterisierung dargestellte Benzophenonoxim schmolz, wie oben, bei 140°. Gießt man die wäßrige Lösung von dem abgeschiedenen Öl ab und engt auf dem Wasserbade ein, so krystallisiert nach dem Erkalten Diphenylglykolsäureamid vom Schmp. 154° aus.

Diphenylglykolsäureazid und Ammoniak.

Übergießt man das frisch dargestellte und sorgfältig mit eiskaltem Wasser ausgewaschene Azid mit einem Überschuß von starkem wäßrigem Ammoniak, so wird nach kurzer Zeit die harzige Masse des Azids fest und zerfällt beim Zerdrücken mit einem Glasstabe zu einem weißen Pulver von Diphenylglykolsäureamid. Das Rohprodukt wird aus Benzol umkrystallisiert. Schmp. 154°. Auch ein Gemisch der Substanz mit dem bei der Zersetzung des Azids mit Alkohol erhaltenen Amid schmolz bei der gleichen Temperatur.

0,1814 g gaben 9,8 ccm N bei 18° und 762 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{13}O_2N$ (227):		Gefunden:
N	6,16	6,26 %.

Diphenyl-glykolsäure-n-propylamid, $(C_6H_5)_2C(OH).CO.NH.C_3H_7$.

3 g Hydrazid wurden, wie S. 200 beschrieben, in das Azid übergeführt und letzteres nach dem Waschen mit Eiswasser in alkoholfreiem Äther gelöst. Die Lösung wurde mit der berechneten Menge n-Propylamin versetzt und über Natriumsulfat 12 Stunden lang stehen gelassen. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein schwach gelbliches Öl, das stark nach Stickstoffwasserstoffsäure roch uud erst nach längerer Zeit im Vakuumexsiccator erstarrte. Der feste Rückstand wurde aus heißem, verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Bei schnellem Erkalten schied sich die Substanz zunächst ölig ab, durch sehr langsames Abkühlen dagegen entstanden weiße Täfelchen, die bei 80—82° schmolzen. Ausbeute: 0,9 g. Die

Verbindung ist in Wasser fast unlöslich, in allen anderen, gewöhnlichen Lösungsmitteln aber sehr leicht löslich.

0,1737 g gaben 8,3 ccm N bei 20° und 756 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{19}O_2N$ (269):		Gefunden:
N	5,20	5,43 %.

Diphenyl-glykolsäure-diäthylamid, $(C_6H_5)_2C(OH).CO.N(C_2H_5)_2$.

Wurde gleich obigem n-Propylamid durch Umsetzung des Azids mit frisch destilliertem Diäthylamin zunächst als dickes Öl erhalten, das beim Reiben krystallinisch erstarrte, und bildete, wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, weiße Nadeln vom Schmp. 95—96°.

0,1399 g gaben 0,3931 g CO_2 und 0,0946 g H_2O.
0,1491 g gaben 6,7 ccm N bei 20° und 760 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{21}O_2N$ (283):		Gefunden:
C	76,32	76,63 %
H	7,42	7,51 „
N	4,95	5,14 „ .

Diphenyl-glykolsäure-hydrazid, $(C_6H_5)_2C(OH).CO.NH.NH_2$. (Aus Diphenylglykolsäureazid.)

Die ätherische Lösung des Azids wurde tropfenweise mit etwas mehr als der berechneten Menge Hydrazinhydrat versetzt und der entstandene dicke Niederschlag aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltenen kleinen Nädelchen schmolzen bei 168° und zeigten auch alle übrigen Eigenschaften des aus dem Ester nach S. 196 dargestellten Hydrazids.

0,1523 g gaben 15,5 ccm N bei 19° und 760 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{14}O_2N_2$ (242):		Gefunden:
N	11,57	11,70 %.

Diphenyl-glykolsäure-phenylhydrazid, $(C_6H_5)_2C(OH).CO.NH.NH.C_6H_5$.

Wurde analog den obigen Verbindungen durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Azid in ätherischer Lösung dargestellt. Das rötlich gefärbte Rohprodukt lieferte nach öfterem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle weiße Nadeln, die bei 139—141° schmolzen.

0,1623 g gaben 0,4506 g CO_2 und 0,0806 g H_2O.
0,1507 g gaben 11,9 ccm N bei 16° und 750 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{18}O_2N_2$ (318):		Gefunden:
C	75,47	75,72 %
H	5,66	5,52 „
N	8,81	9,08 „ .

Diphenylglykolsäureazid und Anilin.

Beim Vermischen äquimolekularer Mengen des Azids und Anilins in ätherischer Lösung war keine Veränderung wahrnehmbar. Die Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers trat mit einemmal eine ziemlich starke Gasentwicklung (Stickstoff neben Spuren von Kohlendioxyd) und zugleich Geruch nach Stickstoffwasserstoffsäure auf. Der ölige Rückstand erstarrte nach einiger Zeit krystallinisch. Zur Entfernung des gleichzeitig entstandenen Benzophenons wurde das Produkt mit kaltem Benzol gewaschen und dann aus viel heißem Benzol umkrystallisiert. Glänzende Blättchen vom Schmp. 146°. Die Substanz stellte nicht das erwartete Anilid dar, sondern erwies sich durch ihre Eigenschaften und die Analyse als Phenylharnstoff.

0,1504 g gaben 0,3407 g CO_2 und 0,0825 g H_2O.
0,1297 g gaben 23,4 ccm N bei 20° und 751 mm.

Berechnet für $C_7H_8ON_2$ (136):		Gefunden:
C	61,76	61,78 %
H	5,88	6,10 „
N	20,59	20,39 „ .

Der ursprüngliche Benzolauszug des rohen Phenylharnstoffs wurde eingedampft und das zurückbleibende Benzophenon in das Oxim (Schmp. 140°) übergeführt.

Zur Charakterisierung des erhaltenen Phenylharnstoffs wurde daraus nach den Angaben von Steiner[1]) durch Erhitzen im Ölbad auf 150° Diphenylharnstoff dargestellt; letzterer bildete, aus Alkohol umkrystallisiert, feine Nadeln vom Schmp. 235°. Endlich wurde der Phenylharnstoff 3—4 Stunden lang mit konzentrierter Salzsäure im Bombenrohr auf 120°

[1]) Ber. 8, 519 (1875).

erhitzt und das abgespaltene Anilinsalz als Diazoaminobenzol und weiter als Aminoazobenzol identifiziert.

Diphenylglykolsäureazid und p-Toluidin.

Die Einwirkung von p-Toluidin auf das Azid wurde in gleicher Weise, wie die von Anilin, vorgenommen. Aus dem erhaltenen Gemenge von Benzophenon und p-Tolylharnstoff wurde ersteres mit warmem Benzol ausgezogen und der darin schwer lösliche p-Tolylharnstoff aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Weiße Nadeln, die in Übereinstimmung mit den Angaben von Walther und Wlodkowski[1]) bei 181—182° schmolzen.

0,1440 g gaben 23,5 ccm N bei 17° und 759 mm.

Berechnet für $C_8H_{10}ON_2$ (150):		Gefunden:
N	18,67	18,92 %.

Das aus dem benzolischen Filtrat erhaltene Benzophenon wurde wiederum als Oxim charakterisiert.

m-Nitrobenzoyl-semicarbazid, $NO_2.C_6H_4.CO.NH.NH.CO.NH_2$.

Eine ätherische Lösung von Diphenylglykolsäureazid (aus 3 g Hydrazid) wurde zu einer Suspension der berechneten Menge m-Nitrobenzhydrazid (2,3 g) in Äther unter anhaltendem Schütteln hinzugefügt. Nach 12stündigem Stehen wurde das weiße, krystallinische Produkt abgesaugt, mit Benzol ausgezogen und dann aus viel Alkohol umkrystallisiert. m-Nitrobenzoyl-semicarbazid bildet feine, verfilzte Nadeln vom Schmp. 202 bis 203°. In Wasser ziemlich leicht, in Alkohol schwer löslich, in Benzol fast, in Äther und Ligroin ganz unlöslich.

I. 0,1430 g gaben 0,2260 g CO_2 und 0,0480 g H_2O.
0,1548 g gaben 33,2 ccm N bei 18° und 765 mm.
II. 0,1401 g gaben 29,6 ccm N bei 17° und 765 mm.

	Berechnet für $C_9H_9O_4N_4$ (224):	Gefunden: I.	II.
C	42,86	43,10	— %
H	3,57	3,73	— „
N	25,00	24,94	24,68 „.

[1]) Dies. Journ. [2] 59, 275 (1899).

Der Benzolauszug des Rohproduktes enthielt Benzophenon, das zur Identifizierung in das Oxim übergeführt wurde.

m-Nitrobenzoylsemicarbazid zerfällt bei der Hydrolyse mit Säuren in m-Nitrobenzoesäure, Kohlendioxyd, Hydrazin- und Ammonsalz.

0,6 g m-Nitrobenzoylsemicarbazid wurden im Rohr mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure 3 Stunden lang auf 120° erhitzt, die ausgeschiedene m-Nitrobenzoesäure nach dem Verdünnen mit Wasser abgesaugt und gewogen. Schmp. 140—141°. Das Filtrat wurde teilweise neutralisiert, mit der berechneten Menge Benzaldehyd $^1/_2$ Stunde lang auf der Maschine geschüttelt und das gebildete Benzaldazin mit Äther ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Äthers wurde der Rückstand gleichfalls gewogen.

	Berechnet:	Gefunden:
m-Nitrobenzoesäure	0,44 g	0,37 g
Benzaldazin	0,55 g	0,42 g.

Diphenylglykolsäureazid und Benzamid.

Das aus 3 g Hydrazid dargestellte Azid wurde mit einer ätherischen Lösung von 1,3 g Benzamid versetzt, über Nacht stehen gelassen und hierauf der Äther abdestilliert. Der feste Rückstand wurde aus ziemlich viel Benzol einigemal umkrystallisiert. Die so erhaltenen weißen Blättchen schmolzen bei 126° und erwiesen sich als unverändertes Benzamid. Seine Menge betrug 0,8 g.

0,1641 g gaben 16,8 ccm N bei 19° und 765 mm.

Berechnet für C_7H_7ON (121):	Gefunden:
N 11,57	11,84 %.

Die benzolischen Filtrate vom Benzamid wurden eingeengt, wobei sich ein zweiter Körper ausschied. Dieser zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmp. 154° und war Diphenylglykolsäureamid (vgl. S. 202).

0,1252 g gaben 6,8 ccm N bei 16° und 762 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{13}O_2N$ (227):	Gefunden:
N 6,16	6,35 %.

In der Benzolmutterlauge des Benzilsäureamids wurde endlich Benzophenon als Oxim nachgewiesen.

Diphenylglykolsäureazid und Glykokoll.

Das Azid (aus 2 g Hydrazid) wurde in eine alkalische wäßrige Lösung von 0,7 g Glykokoll allmählich eingetragen und so lange geschüttelt, bis völlige Lösung eingetreten war. Die etwas trübe Flüssigkeit wurde filtriert und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Der entstandene Niederschlag wurde abgesaugt und aus Wasser umkrystallisiert. Die erhaltenen Nadeln vom Schmp. 150° waren stickstofffrei und bestanden aus Diphenylglykolsäure. Ein weiteres Produkt konnte nicht isoliert werden.

0,1436 g gaben 0,3858 g CO_2 und 0,0695 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{12}O_3$ (228):		Gefunden:
C	73,68	73,27 %
H	5,26	5,38 „ .

Ein in gleicher Weise angestellter Versuch, das Azid mit Harnstoff zu kondensieren, ergab ebenfalls nur Benzilsäure vom Schmp. 150°.

X. Hydrazid und Azid der Äpfelsäure.

[Bearbeitet von **Carl von Hofe.**]

Äpfelsäure-dihydrazid,

$$\begin{array}{l} CH_2.CO.NH.NH_2 \\ | \\ CH(OH).CO.NH.NH_2 \end{array}$$

Der erforderliche Äpfelsäurediäthylester wurde nach dem Verfahren von Anschütz[1]) folgendermaßen dargestellt: 50 g gepulverte Äpfelsäure werden mit dem gleichen Gewicht absoluten Alkohols übergossen und unter Eiskühlung Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Nach 24 stündigem Stehen werden aus der erhaltenen Lösung überschüssiger Alkohol und Salzsäure im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit dem gleichen Volumen absoluten Alkohols versetzt und nochmals mit Chlorwasserstoff gesättigt. Nach erneutem eintägigem Stehen werden Alkohol und Salzsäure wiederum im Vakuum aus dem Wasserbad abdestilliert und der zurückbleibende

[1]) Ber. 18, 1952 (1885).

Ester aus dem Ölbad fraktioniert. Siedep. 177° unter 80 mm Druck. Ausbeute 46 g.

0,1318 g gaben 0,2436 g CO_2 und 0,0875 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_{14}O_5$ (190):		Gefunden:
C	50,53	50,41 %
H	7,37	7,37 „ .

Zur Überführung in Äpfelsäuredihydrazid werden 20 g obigen Esters in 30 g Alkohol gelöst und 10,5 g Hydrazinhydrat (2 Mol.) hinzugefügt. Die Mischung erwärmt sich, und schon nach kurzer Zeit fällt das Hydrazid als weißer Niederschlag aus. Dieser wird nach 6—8 stündigem Stehen abgesaugt und zunächst mit Alkohol und dann mit Äther gewaschen. Das alkoholische Filtrat gibt beim Einengen unter Zusatz von etwas Hydrazinhydrat eine weitere Menge Hydrazid. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Zur Analyse wurde die Substanz aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Weißes, amorphes Pulver vom Schmp. 177,5°.

0,2301 g gaben 0,2503 g CO_2 und 0,1295 g H_2O.
0,1300 g gaben 37,7 ccm N bei 14° und 756 mm.

Berechnet für $C_4H_{10}O_3N_4$ (162):		Gefunden:
C	29,63	29,67 %
H	6,17	6,25 „
N	34,57	33,94 „ .

Das Hydrazid ist ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Aceton und nahezu unlöslich in Äther. Es reduziert schon in der Kälte Goldchloridlösung und ammoniakalische Silberlösung schnell, Fehlingsche Lösung dagegen nur langsam und wird von wäßriger oder alkoholischer Jodlösung sofort unter Stickstoffentwicklung angegriffen.

Dihydrochlorid. Man löst das Hydrazid in möglichst wenig warmem Wasser, kühlt mit Eis ab und fügt langsam einen großen Überschuß konzentrierter Salzsäure hinzu. Dabei fällt das Dihydrochlorid in zarten, weißen Nadeln aus, die sich auf Zusatz von absolutem Alkohol noch etwas vermehren. Schmp. 189° unter Aufschäumen. Das Salz war frei von Diammoniumchlorid und in Wasser sehr leicht löslich.

0,3274 g gaben 0,3964 g AgCl.

Berechnet für $C_4H_{10}O_3N_4$, 2 HCl (235):		Gefunden:
Cl	30,21	29,95 %

Dibenzalverbindung. Scheidet sich beim Schütteln der Lösung des Hydrazids in wenig Wasser mit der berechneten Menge Benzaldehyd nach kurzer Zeit ab und bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, ein weißes, amorphes Pulver vom Schmp. 164°. Die Substanz ist ziemlich löslich in Alkohol, aber unlöslich in Wasser und Äther.

0,1563 g gaben 21,5 ccm N bei 15° und 764 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{18}O_3N_4$ (338):		Gefunden:
N	16,57	16,20 %.

Die Zimtaldehydverbindung wird in analoger Weise dargestellt und ist in Alkohol schwer löslich. Nach dem Umkrystallisieren daraus erhält man ein weißes, glänzendes, mikrokrystallinisches Pulver, das bei 192° schmilzt.

Die Acetonverbindung wird durch Auflösen des Hydrazids in der erforderlichen Menge warmen Acetons und nachheriges Verdunsten des Lösungsmittels als weißes, hartes Krystallpulver vom Schmp. 168° erhalten. Das Produkt zerfällt leicht wieder in seine Komponenten.

Äpfelsäure-diazid,

$$\begin{array}{l} CH_2.CO.N_3 \\ | \\ CH(OH).CO.N_3 \end{array}$$

2 g salzsaures Äpfelsäuredihydrazid werden in möglichst wenig Wasser gelöst, mit alkoholfreiem Äther überschichtet und unter Kühlung im Kältegemisch allmählich mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 1,17 g Natriumnitrit derart versetzt, daß die Temperatur nicht über +5° steigt. Die wäßrige Flüssigkeit wird noch einigemal mit Äther ausgeschüttelt und die vereinigten ätherischen Auszüge mit Chlorcalcium getrocknet. Beim Verdunsten des Äthers im Vakuumexsiccator hinterbleibt das Azid als schwach gelb gefärbtes Öl von charakteristischem Geruch, das auch beim Abkühlen mit einer Kältemischung nicht zum Erstarren gebracht werden konnte und sich bei längerem Stehen unter Gasentwicklung zersetzt.

Bringt man das Azid mit Wasser zusammen, so erfolgt in der Kälte nur langsam Gasentwicklung. Diese wird beim Erwärmen von etwa 80° an lebhafter. In den entweichenden Gasen läßt sich durch Kalkwasser Kohlensäure nachweisen. Die Lösung des Azids färbt sich dunkelgelb.

Amino-acetaldehyd, $NH_2.CH_2.CHO$.

(Aus Äpfelsäurediazid.)

Die ätherische Lösung des Azids wird nach 4stündigem Trocknen mit Chlorcalcium mit absolutem Alkohol versetzt und am Rückflußkühler schwach erwärmt. Die Flüssigkeit färbt sich dabei unter lebhafter Stickstoffentwicklung gelb. Darauf wird der Äther und die Hauptmenge des Alkohols vorsichtig abdestilliert und der Rest des Lösungsmittels im Vakuumexsiccator verdunstet. Das zurückbleibende Urethan bildet ein braungelbes Öl, das von Säuren sehr leicht zersetzt wird. Übergießt man das Öl mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, so entwickelt sich sofort lebhaft Kohlensäure.

24 g obigen Urethans wurden in einem mit Tropftrichter und Gasableitungsrohr versehenen Kolben mit verdünnter Salzsäure übergossen und das hierbei in regelmäßigem Strome entweichende Kohlendioxyd über Wasser aufgefangen. Es wurden so fast 2 Liter Kohlendioxyd erhalten. Die salzsaure hellgelbe Lösung, welche das Hydrochlorid des Aminoacetaldehyds enthalten mußte, wirkte auf ammoniakalische Silberlösung und Fehlingsche Lösung schon in der Kälte reduzierend.

Zum Nachweis des entstandenen Aminoacetaldehyds wurde derselbe nach den Angaben von E. Fischer[1]) in Glyoxalphenylosazon übergeführt. Die salzsaure Flüssigkeit wurde zunächst mit der der angewandten Salzsäure entsprechenden Menge Natriumacetat versetzt und hierauf mit essigsaurem Phenylhydrazin[2]) (1 Teil salzsaures Phenylhydrazin und $1^1/_2$ Teile krystallisiertes Natriumacetat gelöst in 10 Teilen Wasser) längere Zeit auf 50° erwärmt. Die zuerst gebildete harzige Ausscheidung wurde abfiltriert. Aus dem Filtrat fiel nunmehr langsam ein gelbroter, krystallinischer Körper aus, dessen

[1]) Ber. 26, 95 (1893).
[2]) E. Fischer, Ber. 17, 578 (1884).

Menge nach 24 stündigem Erwärmen nicht weiter zunahm. Das Produkt wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und zur Analyse im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

0,0805 g gaben 16,5 ccm N bei 21° und 764 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{14}N_4$ (238):		Gefunden:
N	23,53	23,46 %.

Das so erhaltene rohe Glyoxalphenylosazon schmolz schon bei 155°, während die reine Verbindung bei 169—170°[1]) und nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Äther sogar erst bei 177° schmilzt. Doch wird, wie E. Fischer[2]) fand, dieser hohe Schmelzpunkt durch geringe Beimengungen, welche das Resultat der Analyse nicht beeinflussen, erheblich erniedrigt.

Es gelang weiter, aus der salzsauren Lösung des Urethans Aminoacetaldehyd auch als solchen in Form seines Chloroplatinats zu isolieren. Zu diesem Zweck wurde die Flüssigkeit im Vakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Der ungelöst bleibende Salmiak wurde in Platinsalmiak übergeführt. Letzterer gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1285 g hinterließen beim Glühen 0,0561 g Pt.

Berechnet für $(NH_4Cl)_2PtCl_4$ (443,8):		Gefunden:
Pt	43,89	43,66 %.

Aus dem alkoholischen Filtrat vom Salmiak fielen nach dem Einengen auf Zusatz einer alkoholischen Lösung von Platinchlorid gelbe Nädelchen des Platinates des salzsauren Aminoacetaldehyds aus. Das Salz schien 4 Mol. Alkohol zu enthalten, während E. Fischer[3]) ein solches mit 2 Mol. Alkohol beschrieben hat.

0,0957 g hinterließen beim Glühen 0,0258 g Pt.

Berechnet für $(CHO.CH_2.NH_2, HCl)_2PtCl_4 + 2C_2H_6O$ (619,8): Pt 31,43 %.

Berechnet für $(CHO.CH_2.NH_2, HCl)_2PtCl_4 + 4C_2H_6O$ (711,8): Pt 27,37 %.

Gefunden: Pt 26,96 %.

Nach Harries und Reichard[4]) liefert Allylaminchlorhydrat mit Ozon einen Aminoacetaldehyd, dessen Chloro-

[1]) E. Fischer, Ber. 41, 76 (1908).
[2]) Ber. 26, 96 (1893). [3]) Ebenda S. 94.
[4]) Ber. 37, 613 (1904).

platinat keinen Alkohol enthält, sondern normal zusammengesetzt und in Wasser schwer löslich ist. Bei einer Nachprüfung fanden aber Harries und Petersen[1]), daß der so entstehende salzsaure Aminoacetaldehyd in allen Eigenschaften mit dem zuerst von E. Fischer aus Aminoacetal gewonnenen übereinstimmt.

Obiges Chloroplatinat gab endlich in wäßriger Lösung beim Erwärmen mit essigsaurem Phenylhydrazin Glyoxalphenylosazon.

XI. Hydrazid und Azid der Weinsäure.

[Bearbeitet von **Christian Ohlgart.**[2])]

Weinsäure-dihydrazid,

$$\begin{array}{l} CH(OH).CO.NH.NH_2 \\ | \\ CH(OH).CO.NH.NH_2 \end{array}$$

Der erforderliche Weinsäurediäthylester wurde nach den Angaben von Anschütz und Pictet[3]) dargestellt und durch Destillation im Vakuum gereinigt:

Siedep. 148° unter 9 mm Druck
„ 150° „ 11 „ „
„ 170° „ 26 „ „ .

Die Gewinnung von Weinsäuredihydrazid aus Weinsäureester haben bereits v. Rothenburg[4]) sowie Frankland und Slator[5]) kurz beschrieben. Wir verfuhren folgendermaßen: Man bereitet eine Lösung von 103 g Weinsäurediäthylester in 100 ccm absolutem Alkohol, ferner eine Mischung von 60 g Hydrazinhydrat mit 100 ccm absolutem Alkohol. Letztere erhitzt man auf dem kochenden Wasserbade zum Sieden, während man die alkoholische Esterlösung aus einem Tropftrichter allmählich zufließen läßt. Hierbei scheidet sich das Hydrazid schon nach kurzer Zeit in weißen Kryställchen aus. Man erhitzt noch eine Zeitlang, läßt erkalten, saugt ab und wäscht

---

[1]) Ber. 43, 635 (1910).

[2]) Christian Ohlgart, „Das Hydrazid und Azid der Weinsäure". Inaug.-Diss. Heidelberg 1904. Druck von K. Rössler.

[3]) Ber. 13, 1176 (1880). [4]) Ber. 26, 2058 (1893).

[5]) Journ. Chem. Soc. 83, 1363 (1903).

mit absolutem Alkohol und wenig Äther aus. Die Ausbeute betrug 88,1 g Hydrazid, entsprechend 99% der Theorie. Durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von $^4/_5$ Vol. Alkohol und $^1/_5$ Vol. Wasser werden farblose Nädelchen erhalten, die in Übereinstimmung mit der Angabe von v. Rothenburg bei 183° schmelzen.

0,1905 g gaben 0,1873 g CO_2 und 0,0989 g H_2O.
0,1625 g gaben 46,6 ccm N bei 26° und 750 mm.

Berechnet für $C_4H_{10}O_4N_4$ (178):		Gefunden:
C	26,97	26,81 %
H	5,62	5,77 „
N	31,46	31,40 „ .

Dihydrochlorid. Man löst 2 Teile Hydrazid in 3 Teilen kaltem Wasser und versetzt die Lösung unter fortwährendem Umschütteln und unter Kühlung in kleinen Portionen mit überschüssiger gesättigter absolut-alkoholischer Salzsäure. Hierbei fällt das Salz in kleinen, weißen Kryställchen aus. Diese werden nach mehrstündigem Stehen abgesaugt, mit absolutem Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum über Kali getrocknet. Leicht löslich in Wasser, etwas in 95 prozent. Alkohol, unlöslich in Äther.

I. 0,3977 g gaben 0,4462 g AgCl.
II. 0,1006 g gaben 0,1132 g AgCl.

Berechnet für $C_4H_{10}O_4N_4$, 2 HCl (251):		Gefunden: I.	II.
Cl	28,29	27,76	27,84 % .

Dibenzalverbindung. Wurde bereits von v. Rothenburg[1]) sowie von Frankland und Slator[2]) durch Schütteln der wäßrigen Lösung des Hydrazids mit Benzaldehyd dargestellt. Die Kondensation verläuft ebensogut auch in wäßrig-alkoholischer Lösung. 3,0 g Hydrazid werden in 100 ccm einer Mischung von gleichen Teilen Wasser und absolutem Alkohol gelöst und mit 3,6 g Benzaldehyd in demselben Lösungsmittel gut gemischt. Die klare Flüssigkeit scheidet schon beim Anwärmen auf dem Wasserbad einen reichlichen Niederschlag aus. Nach weiterem 2—3 stündigem Erhitzen ist die Reaktion

[1]) Ber. 26, 2058 (1893).
[2]) Journ. Chem. Soc. 83, 1364 (1903).

beendet. Man filtriert und wäscht zuerst mit 50 prozent., dann mit absolutem Alkohol aus. Schmp. 225°, wie auch v. Rothenburg fand.

0,1608 g gaben 0,3583 g CO_2 und 0,0756 g H_2O.
0,1155 g gaben 16,1 ccm N bei 19° und 746 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{18}O_4N_4$ (354):		Gefunden:
C	61,02	60,77 %
H	5,08	5,22 „
N	15,82	15,72 „ .

Di-o-oxybenzalverbindung. Entsteht analog der Dibenzalverbindung durch Kondensation des Hydrazids mit 2 Mol. Salicylaldehyd in wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Lösung als gelblichweißer Niederschlag. Schwer löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser, Eisessig und Äther. In verdünnter Natronlauge löst sich die Substanz leicht auf; beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure fällt sie unverändert wieder aus. Gelblichweißes Pulver, das bei 261° schmilzt.

0,1766 g gaben 22,4 ccm N bei 19° und 760 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{18}O_6N_4$ (386):		Gefunden:
N	14,51	14,58 % .

Di-p-methoxybenzalverbindung. Scheidet sich beim Vermischen der Lösungen berechneter Mengen Hydrazid (1 Mol.) und Anisaldehyd (2 Mol.) in 50 prozent. Alkohol rasch ohne besonderes Erwärmen als weißer Niederschlag ab. Das Rohprodukt ist nach dem Absaugen, Auswaschen mit verdünntem und dann mit absolutem Alkohol und Trocknen im Vakuum analysenrein. Lockeres, feines, weißes Pulver, das bei 231° schmilzt. Es ist in heißem Alkohol wenig löslich, in Wasser und Äther fast unlöslich.

0,1314 g gaben 15,4 ccm N bei 15° und 760 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{22}O_6N_4$ (414):		Gefunden:
N	13,53	13,72 % .

Dipiperonalverbindung. Wird aus den Komponenten in 50 prozent. Alkohol unter Erwärmen auf dem Wasserbade als weißer, voluminöser Niederschlag erhalten und bildet, aus sehr viel absolutem Alkohol umkrystallisiert, gelblichweiße, schöne Blättchen, welche bei 216° unter Aufschäumen schmelzen.

Die Substanz ist in Alkohol schwer löslich, in Wasser und Äther fast unlöslich.

0,0506 g gaben 5,6 ccm N bei 21° und 756 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{18}O_8N_4$ (442):	Gefunden:
N 12,67	12,53 %.

Dicinnamylidenverbindung. Ihre Darstellung aus dem Hydrazid und Zimtaldehyd ist der der Piperonalverbindung ganz analog. Gelbes Pulver, das bei 218° schmilzt. Es konnte wegen seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol nicht umkrystallisiert werden.

0,2002 g gaben 24,4 ccm N bei 21,5° und 752 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{22}O_4N_4$ (406):	Gefunden:
N 13,79	13,69 %.

Di-m-nitrobenzalverbindung. Entsteht, wie die beiden vorigen Verbindungen, durch Kondensation des Hydrazids mit m-Nitrobenzaldehyd in 50 prozent. Alkohol unter Erwärmen auf dem Wasserbade. Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol erhält man eine weiße, feinkörnige Substanz. Etwas löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, so gut wie unlöslich in Äther. Schmp. 210°.

0,1247 g gaben 20,4 ccm N bei 14° und 750 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{16}O_8N_6$ (444):	Gefunden:
N 18,92	18,99 %.

Diacetessigesterverbindung. 5 g Hydrazid werden in 10 ccm Wasser gelöst und mit der berechneten Menge (7,3 g) Acetessigester längere Zeit kräftig geschüttelt. Es tritt bald eine nicht unbedeutende Erwärmung ein. Zugleich trübt sich die anfangs klare Flüssigkeit und ist in kurzer Zeit zu einem weißen Brei erstarrt. Er wird scharf abgesaugt, mit wenig Alkohol, dann mit Äther gewaschen und aus einem Gemisch von Alkohol und Äther umkrystallisiert. Da die Substanz in Wasser, wie in Acetessigester leicht löslich ist, muß man bei der Darstellung einen Überschuß von beiden vermeiden. Krystallines, farbloses Pulver, welches bei 151° schmilzt und in Alkohol und Eisessig leicht löslich, in Äther unlöslich ist.

0,1031 g gaben 13,1 ccm N bei 22° und 749 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{26}O_8N_4$ (402):		Gefunden:
N	13,93	14,18 % .

Diacetyl-weinsäure-dihydrazid,

$$\begin{array}{l} CH(OH).CO.NH.NH.CO.CH_3 \\ | \\ CH(OH).CO.NH.NH.CO.CH_3 \end{array}.$$

2 g Weinsäuredihydrazid werden fein zerrieben, in einem Kölbchen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid übergossen und nach tüchtigem Umschütteln einige Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt. Das Gemisch erstarrt zu einem dicken Brei. Man läßt erkalten, preßt die Masse auf Ton gut ab und krystallisiert aus verdünntem Alkohol um. Zarte, verfilzte, weiße Nädelchen vom Schmp. 216°. Leicht löslich in Wasser und Eisessig, weniger in verdünntem, schwer in absolutem Alkohol und unlöslich in Äther.

0,1621 g gaben 0,2180 g CO_2 und 0,0818 g H_2O.
0,0994 g gaben 17,9 ccm N bei 15,5° und 760 mm.

Berechnet für $C_8H_{14}O_6N_4$ (262):		Gefunden:
C	36,64	36,68 %
H	5,34	5,60 „
N	21,37	21,05 „ .

Dibenzoyl-weinsäure-dihydrazid,

$$\begin{array}{l} CH(OH).CO.NH.NH.CO.C_6H_5 \\ | \\ CH(OH).CO.NH.NH.CO.C_6H_5 \end{array}.$$

Eine Lösung von 2 g Hydrazid in 50 ccm kaltem Wasser wird mit 3,16 g Benzoylchlorid unter Zusatz von Natronlauge so lange geschüttelt, bis die alkalische Reaktion bestehen bleibt. Nach kurzer Zeit bildet sich ein weißer Niederschlag, der sich zu kleinen Kügelchen zusammenballt. Man läßt noch $^1/_2$ Stunde lang stehen, filtriert dann ab, wäscht mit kaltem Wasser aus und preßt auf Ton ab. Durch Umkrystallisieren aus heißem, absolutem Alkohol werden schöne, kleine, grauweiße Kryställchen erhalten, die bei ca. 200° sich braun färben und bei 219° zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit schmelzen. In Wasser und Äther ist die Substanz unlöslich.

I. 0,0680 g gaben 8,45 ccm N bei 25° und 760 mm.
II. 0,0795 g gaben 10,1 ccm N bei 22° und 755 mm.

	Berechnet für $C_{18}H_{18}O_6N_4$ (386):	Gefunden: I.	II.
N	14,51	13,87	14,29 %.

Cyclisches sekundäres Weinsäure-hydrazid,

$$\begin{array}{l} CH(OH).CO.NH \\ | \qquad\quad | \\ CH(OH).CO.NH \end{array}.$$

1 Teil Weinsäuredihydrazid wird in 3 Teilen Wasser gelöst und die Flüssigkeit unter Erwärmen auf dem Wasserbade in kleinen Portionen mit einer Lösung von 1 Teil Jod in 10 Teilen absolutem Alkohol versetzt. Anfangs tritt rasche Entfärbung unter starker Gasentwicklung ein; später verlangsamt sich die Reaktion. Zugleich fällt ein farbloser, fein krystallinischer Niederschlag aus. Wenn die Flüssigkeit einen nicht mehr verschwindenden, gelben Farbenton angenommen hat, hört man mit dem weiteren Zusatz von Jodtinktur auf. Nach mehrstündigem Digerieren wird der Niederschlag heiß abgesaugt und gut mit warmem Wasser gewaschen. Die schwer auszuwaschende, stearinartige Masse wird beim Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure spröde und liefert beim Zerreiben ein hartes, gelbliches Pulver. Das Rohprodukt beginnt bei 220° sich zu bräunen, färbt sich mit steigender Temperatur immer dunkler und sintert bei 280° zu einer schwarz-braunen Masse zusammen, schmilzt aber noch nicht bei 300°. Es ist in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich, löst sich dagegen leicht in Natronlauge, Ammoniak und konzentrierter Schwefelsäure. Aus der alkalischen nicht zu verdünnten Lösung wird durch Salzsäure die Substanz als weißes Pulver wieder abgeschieden. In der schwefelsauren Lösung entsteht auf Zusatz von Wasser derselbe farblose Niederschlag. Die Substanz entfärbt Bromwasser schon in der Kälte unter lebhafter Gasentwicklung. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt in der gerade erforderlichen Menge kalter Natronlauge mittlerer Konzentration gelöst, die Flüssigkeit von etwaigen Unreinigkeiten abfiltriert und mit verdünnter Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, wiederholt mit Wasser angerieben

und ebenso oft wieder abgesaugt, endlich sorgfältig mit viel Wasser ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Analysen I und II wurden mit dem Rohprodukt, die Analysen III und IV mit der umgefällten Substanz ausgeführt.

I. 0,1603 g gaben 0,1839 g CO_2 und 0,0716 g H_2O.
0,1099 g gaben 19,8 ccm N bei 25° und 757 mm.

II. 0,1262 g gaben 0,1370 g CO_2 und 0,0581 g H_2O.
0,0727 g gaben 12,15 ccm N bei 20° und 757 mm.

III. 0,1479 g gaben 0,1557 g CO_2 und 0,0736 g H_2O.
0,2113 g gaben 42,8 ccm N bei 23° und 747 mm.

IV. 0,3674 g gaben 0,3890 g CO_2 und 0,1612 g H_2O.

	Berechnet für $C_4H_6O_4N_2$ (146):	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	
C	32,88	31,29	29,61	28,71	28,88	%
H	4,11	4,96	5,12	5,53	4,87	„
N	19,18	20,01	19,05	22,43	—	„.

Weinsäure-diazid,

$$\begin{array}{l} CH(OH).CO.N_3 \\ | \\ CH(OH).CO.N_3 \end{array}$$

Eine Lösung von 5 g salzsaurem Hydrazid (s. S. 215) in 10 ccm Wasser wird mit 200 ccm Äther überschichtet und unter guter Kühlung und fortwährendem Umschütteln eine eiskalte Lösung von 3 g Natriumnitrit (etwas mehr als die berechnete Menge) in 15 ccm Wasser langsam zutropfen gelassen. Hierbei bleibt die Flüssigkeit vollkommen klar. Anfangs ist keine Gasentwicklung zu beobachten; erst nachdem etwa die Hälfte der Nitritlösung zugegeben, treten kleine Gasbläschen auf. Das Reaktionsgemisch wird noch ca. $^1/_4$ Stunde lang in der Kälte stehen gelassen, dann die ätherische Lösung des Azids von der wäßrigen Flüssigkeit getrennt und letztere noch etwa dreimal mit kleinen Mengen Äther extrahiert. Die vereinigten ätherischen Auszüge filtriert man durch ein vorher bei 100° getrocknetes Doppelfilter und dunstet sodann im Vakuumexsiccator bis auf einen kleinen Rest von öliger Konsistenz ein, wobei sich noch ein Teil des vom Äther aufgenommenen Wassers in Tropfen abscheidet. Die konzentrierte ätherische Lösung wird nunmehr von den Wassertropfen auf ein großes Uhrglas abgegossen und an freier Luft in der Kälte (am besten bei

Winterkälte) stehen gelassen. Hierbei scheidet sich das Azid in farblosen, teils derben, tafelförmigen, teils konzentrisch-strahligen Krystallen aus, welche im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure völlig getrocknet werden. Ausbeute: 2,5 g trockenes Azid, entsprechend 62,7 %.

Weinsäurediazid schmilzt bei 66° unter starkem Aufschäumen. Bei raschem Erhitzen auf dem Platinblech verpufft es lebhaft. Es ist in Wasser, Alkohol und Aceton leicht, in Äther etwas schwerer löslich, in Chloroform, Benzol und Ligroin unlöslich. Beim Erwärmen der wäßrigen oder alkoholischen Lösung findet lebhafte Gasentwicklung statt. Im Exsiccator halten sich die trockenen Krystalle zunächst unverändert. Beim Öffnen des Gefäßes bemerkt man den betäubenden Geruch des verdampfenden Körpers, den man auch schon bei der Darstellung wahrnehmen kann. Die Substanz wurde wegen der Explosionsgefahr nicht analysiert.

Weinsäure-dianilid. Eine aus 5 g salzsaurem Hydrazid frisch bereitete ätherische Lösung von Weinsäureazid wird zum Trocknen ca. 10 Minuten mit Chlorcalcium geschüttelt, filtriert und das Filtrat mit 7,4 g frisch destillierten Anilins (4 Mol.) am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Hierbei scheidet sich das Anilid langsam in feinen, weißen Nädelchen aus. Nach 5 stündigem Erhitzen wird der Niederschlag abfiltriert und mit Äther ausgewaschen. Erhalten wurden 1,2 g. Die Substanz schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 260°.

0,0947 g gaben 0,2216 g CO_2 und 0,0469 g H_2O.
0,1481 g gaben 12,7 ccm N bei 27° und 748,5 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_4N_2$ (300):		Gefunden:
C	64,00	63,82 %
H	5,33	5,50 „
N	9,33	9,32 „ .

Weinsäuredianilid wurde auf anderem Wege bereits mehrfach dargestellt. Die Angaben über den Schmp. schwanken von 255—256° bis zu 263—264°.

Weinsäure-di-p-toluidid. Entsteht ganz analog obigem Anilid bei längerem Erwärmen der ätherischen Lösung des Azids mit p-Toluidin und bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, zarte, weiße, filzige Nädelchen vom Schmp. 264°.

0,1630 g gaben 12,5 ccm N bei 21° und 756 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{20}O_4N_2$ (328):		Gefunden:
N	8,54	8,68 %.

Auch diese Verbindung ist bereits mehrfach in der Literatur beschrieben. Der Schmelzpunkt wird merkwürdig verschieden angegeben, nämlich zu 230°, 240° und 264°.

Glyoxal aus Weinsäurediazid.

I. Darstellung durch Zersetzen des Azids mit Alkohol.

Eine frisch bereitete ätherische Azidlösung (aus 12,5 g salzsaurem Hydrazid) wird 10 Minuten unter Eiskühlung über Chlorcalcium getrocknet, filtriert und das Filtrat (600 ccm) mit dem halben Volumen über Kalk destillierten absoluten Alkohols auf dem Wasserbade am Rückflußkühler bis zur Beendigung der Gasentwicklung 5—6 Stunden zum Sieden erhitzt. Die fast farblos gebliebene alkoholisch-ätherische Lösung wird im Vakuum bei 30—40° eingedampft. Man nimmt den Rückstand mit 30—40 ccm kaltem Wasser auf und filtriert von geringen Verunreinigungen ab. Auf Zusatz von essigsaurem Phenylhydrazin (s. S. 212 Anm. 2) scheidet sich nunmehr schon bei gewöhnlicher Temperatur ein schön hellgelber, flockiger Niederschlag von Glyoxalphenylosazon ab. Er wird nach einstündigem Erwärmen auf 40—50° abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Seine Menge betrug bestenfalls nur 0,7 g, entsprechend einer Ausbeute von 6%. Zu einem Pulver zerrieben, färbte sich die Substanz beim Liegen im Exsiccator oder an der Luft nach einigen Tagen schön orangerot. Das Rohprodukt zeigte den Schmp. 160 bis 165°. Durch Umkrystallisieren der frisch dargestellten Substanz aus einer Mischung von 2 Vol. absolutem Alkohol und 1 Vol. Wasser wurden glänzende, goldgelbe bis braungelbe Blättchen erhalten. Ein besonders reines Präparat schmolz bei 172° (vgl. S. 213 Anm. 1 und 2).

Die nachstehende Analyse I wurde mit dem Rohprodukt, die Analysen II, III und IV mit aus verdünntem Alkohol umkrystallisierten Präparaten verschiedener Darstellung ausgeführt.

I. 0,1656 g gaben 33,2 ccm N bei 19° und 754 mm.
II. 0,1204 g gaben 0,3111 g CO_2 und 0,0669 g H_2O.
0,2096 g gaben 43,8 ccm N bei 19° und 750 mm.
III. 0,1250 g gaben 0,3252 g CO_2 und 0,0708 g H_2O.
0,2668 g gaben 55,6 ccm N bei 18° und 744 mm.
IV. 0,1375 g gaben 0,3574 g CO_2 und 0,0744 g H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_4$ (238):	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	
C	70,59	—	70,47	70,96	70,89	%
H	5,88	—	6,17	6,29	6,01	„
N	23,53	22,86	23,70	23,55	—	„ .

Aus der wäßrigen Mutterlauge scheiden sich beim Stehen noch weitere, kleine Mengen Osazon aus, die aber braun gefärbt und schon stark verunreinigt sind.

II. Darstellung durch Zersetzen des Azids mit Wasser.

Aus 12,5 g salzsaurem Hydrazid gewonnenes festes Azid oder dessen konzentrierte ätherische Lösung wird mit 50 ccm Wasser aufgenommen und erst allmählich und schließlich auf dem siedenden Wasserbade erhitzt, wobei lebhafte Entwicklung von Stickstoff und Kohlensäure, auch etwas Stickstoffwasserstoffsäure, wahrgenommen werden kann. Meist bleibt die Flüssigkeit dabei, insbesondere bei Anwendung des konzentrierten ätherischen Azidauszuges, nahezu farblos. Anderenfalls ist die Lösung nach dem Erhitzen schwach gelb bis rot gefärbt. Nach dem Erkalten filtriert man von einem geringen Niederschlag ab und versetzt das Filtrat mit einer aus 3 g salzsaurem Phenylhydrazin bereiteten frischen essigsauren Phenylhydrazinlösung. Es entsteht sofort ein citronengelber, flockiger Niederschlag. Man erwärmt die Flüssigkeit noch eine Stunde auf 50°, läßt erkalten und saugt ab. Das so erhaltene Glyoxalphenylosazon war vollkommen identisch mit dem bei der Zersetzung des Azids mit Alkohol gewonnenen Körper. Schmp. 166° unter vorherigem Sintern. Erhalten wurden 0,8 g Osazon, entsprechend einer Ausbeute von 6,7%. Das Rohprodukt gab nach dem Umkrystallisieren aus heißem verdünntem Alkohol gelbe Blättchen vom Schmp. 172°.

0,2139 g gaben 0,5548 g CO_2 und 0,1194 g H_2O.
0,1407 g gaben 28,9 ccm N bei 18° und 756 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{14}N_4$ (238):		Gefunden:
C	70,59	70,74 %
H	5,88	6,20 „
N	23,53	23,60 „ .

Ein zum Vergleich aus käuflichem Glyoxalnatriumbisulfit und essigsaurem Phenylhydrazin dargestelltes Präparat von Glyoxalphenylosazon sinterte in rohem Zustande stark bei 165° und schmolz bei 170°. Nach zweimaligem Umkrystallisieren, zuerst aus gewöhnlichem Alkohol und dann aus verdünntem (gleiche Vol. Alkohol und Wasser), stieg der Schmp. auf 171°.

Salzsaures Weinsäuredihydrazid läßt sich auch unmittelbar, ohne vorherige Isolierung des Azids, aber mit bedeutend schlechterer Ausbeute in Glyoxal überführen. Eine Lösung von 12,5 g salzsaurem Hydrazid in 50 ccm Wasser wird langsam, wie S. 220 angegeben, jedoch ohne mit Äther zu überschichten, mit einer Lösung von 7 g Natriumnitrit in 30 ccm Wasser versetzt. Das entstehende Azid bleibt dabei im Wasser gelöst. Man erwärmt die Flüssigkeit ca. eine Stunde lang auf dem Wasserbade. Hierbei tritt lebhafte Entwicklung von Stickstoff und Kohlensäure ein. Die erkaltete und filtrierte Flüssigkeit gibt auf Zusatz von essigsaurem Phenylhydrazin sofort einen gelben Niederschlag von Glyoxalphenylosazon. Erhalten wurden 0,4 g, entsprechend einer Ausbeute von nur 3,4%. Kocht man die wäßrige Lösung, die das Azid enthält, zuerst mit verdünnter Salzsäure, stumpft dann mit Soda und Natriumacetat ab und fügt endlich essigsaures Phenylhydrazin hinzu, so fällt überhaupt kein Osazon mehr aus.

Glyoxalosotetrazon aus Weinsäurediazid. Das bei der Zersetzung des Azids mit Alkohol erhaltene Osazon wurde zur weiteren Charakterisierung nach v. Pechmann[1]) in das zugehörige Osotetrazon übergeführt. 0,8 g Osazon wurden mit einer Lösung von 0,7 g Kaliumbichromat in 10 ccm Wasser übergossen, 2 g 50prozent. Essigsäure hinzugefügt und das Gemisch $^1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Unter Aufschäumen färbte sich das Osazon dunkelrot. Nach dem

[1]) Ber. 21, 2755 (1888).

Verdünnen mit 50 ccm kaltem Wasser wurde das gebildete Osotetrazon abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das Rohprodukt vom Schmp. 138° lieferte, aus heißem verdünntem Alkohol (gleiche Vol. Alkohol und Wasser) umkrystallisiert, prachtvoll metallisch glänzende, bordeauxrote Nädelchen vom Schmp. 140°.

I. 0,1740 g gaben 0,4547 g CO_2 und 0,0821 g H_2O.
0,0779 g gaben 16,9 ccm N bei 26° und 752 mm.

II. 0,1905 g gaben 0,4974 g CO_2 und 0,0902 g H_2O.
0,1253 g gaben 26,3 ccm N bei 17° und 744 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_4$ (236):	Gefunden: I.	II.
C	71,19	71,27	71,21 %
H	5,08	5,24	5,26 „
N	23,73	23,81	23,84 „ .

Ein zum Vergleich aus Glyoxalnatriumbisulfit gewonnenes Glyoxalosotetrazon schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren bei 138°. Durch weiteres Umkrystallisieren stieg der Schmp. auf 148° und blieb von da an konstant. v. Pechmann gibt 152° an. [1])

Glyoxal-p-nitrophenylosazon aus Weinsäurediazid. Das Azid (aus 12,5 g salzsaurem Hydrazid) wird, wie S. 223 angegeben, mit Wasser zersetzt und die erkaltete, filtrierte Flüssigkeit mit einer Lösung von 2 g p-Nitrophenylhydrazin in 30 ccm Eisessig vermischt. Hierbei bildet sich sofort ein ziegelroter, krystallinischer Niederschlag. Man läßt noch 24 Stunden lang stehen und saugt dann ab. Die Ausbeute beträgt nur 0,9 g oder 5,5 %. Das Rohprodukt wird zunächst mit einer Mischung gleicher Volumina Alkohol und Wasser ausgekocht, darauf in heißem Pyridin gelöst und mittels Toluol wieder gefällt. Die Substanz gab mit alkoholischem Kali eine tiefblaue Lösung, Bambergersche Reaktion auf Nitrophenylosazone. [2]) Schmp. 308°.

0,1665 g gaben 36,5 ccm N bei 15° und 752 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}O_4N_8$ (328):	Gefunden:
N	25,61	25,41 %.

[1]) Ber. 21, 2756 (1888). [2]) Ber. 32, 1806 (1899).

Die gleiche Verbindung wurde von Wohl und Neuberg[1]) aus Glykolaldehyd und p-Nitrophenylhydrazin dargestellt, die den Schmp. 311° fanden.

Glyoxalbenzoylosazon aus Weinsäurediazid. Die gleiche glyoxalhaltige Lösung, wie sie zu der Darstellung obigen p-Nitrophenylosazons verwandt wurde, gibt beim Vermischen mit einer Lösung von 2 g Benzhydrazid in 20 ccm Wasser sofort einen weißen, flockigen Niederschlag. Dieser wird nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Das Rohprodukt ist analysenrein. Die Ausbeute betrug etwa 0,7 g oder 4,8%. Die Substanz zeigte alle Eigenschaften des zuerst von Pinkus[2]) dargestellten Glyoxalbenzoylosazons.

0,1267 g gaben 0,3038 g CO_2 und 0,0569 g H_2O.
0,2537 g gaben 41,9 ccm N bei 17° und 760 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_2N_4$ (294):		Gefunden:
C	65,31	65,39 %
H	4,76	4,99 „
N	19,05	19,17 „ .

Glyoxal-m-nitrobenzoylosazon,

$$\begin{matrix} CH{:}N.NH.CO.C_6H_4.NO_2 \\ | \\ CH{:}N.NH.CO.C_6H_4.NO_2 \end{matrix}$$

1 g m-Nitrobenzhydrazid wird in 50 ccm heißem absolutem Alkohol gelöst und mit einer durch Erhitzen zersetzten, wäßrigen Lösung von Weinsäureazid (aus 12,5 g salzsaurem Hydrazid) vermischt. Es entsteht sofort ein feiner, weißer Niederschlag. Man läßt noch 24 Stunden lang stehen, saugt ab, wäscht mit Wasser und kocht dann zur Entfernung etwa beigemengten m-Nitrobenzhydrazids mit 100 ccm Alkohol aus. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und im Exsiccator getrocknet. Glyoxal-m-nitrobenzoylosazon ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich. Es bildet ein feines, schwer verbrennliches Pulver, welches bei 320° unter Zersetzung schmilzt. Erhalten 1,1 g.

---

[1]) Ber. 33, 3107 (1900).
[2]) Ber. 31, 34 (1898).

I. 0,1292 g gaben 0,2347 g CO_2 und 0,0415 g H_2O.
0,0905 g gaben 17 ccm N bei 17° und 754 mm.
II. 0,2143 g gaben 0,3930 g CO_2 und 0,0680 g H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_{12}O_6N_6$ (384):	Gefunden: I.	II.
C	50,00	49,54	50,01 %
H	3,12	3,57	3,53 „
N	21,88	21,62	— „ .

Zum Vergleich wurde die noch nicht beschriebene Verbindung auch aus käuflichem Glyoxalnatriumbisulfit dargestellt: 1,4 g des letzteren werden in 300 ccm Wasser gelöst und eine siedend heiße Lösung von 1,8 g m-Nitrobenzhydrazid in 200 ccm absolutem Alkohol hinzugefügt. Es scheidet sich ein fein krystallinischer Niederschlag aus, der weiter wie oben behandelt wird. Ausbeute: 1,3 g exsiccatortrockene Substanz, entsprechend 67,7%. Das Produkt schmolz nach dem Auskochen mit Alkohol gleichfalls bei 320° unter Zersetzung.

0,1767 g gaben 0,3207 g CO_2 und 0,0557 g H_2O.
0,1868 g gaben 34,9 ccm N bei 16° und 752 mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{12}O_6N_6$ (384):	Gefunden:
C	50,00	49,50 %
H	3,12	3,50 „
N	21,88	21,56 „ .

Weinsäurediphenylhydrazid aus Weinsäurediazid. Eine nach S. 224 bereitete, frische, wäßrige Lösung des Azids wird, ohne vorheriges Erwärmen, in der Kälte mit essigsaurem Phenylhydrazin vermischt. Alsbald beginnt die Abscheidung farbloser Blättchen, die sich bei einstündigem Erwärmen auf 50° im Wasserbad noch beträchtlich vermehren. Der Niederschlag wird nach dem Erkalten abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt bräunt sich bei 220° und schmilzt gegen 226° unter Zersetzung. Aus 6,27 g salzsaurem Hydrazid wurden 3,3 g Phenylhydrazid erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 40%. Zur Analyse wurde die Substanz aus heißem absolutem Alkohol (auf 1 g 300 ccm Alkohol) umkrystallisiert.

0,2263 g gaben 33,4 ccm N bei 16° und 758 mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{18}O_4N_4$ (330):	Gefunden:
N	16,97	17,16 % .

Das so erhaltene Weinsäurephenylhydrazid bildete schön perlmutterglänzende, weiße Blättchen und war völlig identisch mit einem nach Bülow[1]) durch Erhitzen von Weinsäure und Phenylhydrazin dargestellten Vergleichspräparat. Beide gaben, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, mit Natriumnitrit Violettfärbung.

XII. Hydrazid und Azid der Schleimsäure.

[Bearbeitet von **August Darapsky.**[2])]

Schleimsäure-dihydrazid,

$$\begin{array}{l} CH(OH).CH(OH).CO.NH.NH_2 \\ | \\ CH(OH).CH(OH).CO.NH.NH_2 \end{array}$$

Die Esterifizierung der Schleimsäure geschah nach dem von Malaguti[3]) angegebenen und von E. Fischer und Speier[4]) empfohlenen Verfahren. 1 Teil Schleimsäure wird in 4 Teilen konzentrierter Schwefelsäure unter Erwärmen gelöst und die noch heiße Lösung mit 4 Teilen Alkohol versetzt. Den nach zwölfstündigem Stehen abgeschiedenen Ester reinigt man durch Krystallisation aus siedendem Alkohol.

Übergießt man Schleimsäureester mit Hydrazinhydrat, so erhitzt sich das Gemisch stark. Es empfiehlt sich darum, in alkoholischer Lösung zu arbeiten. Eine Mischung des fein pulverisierten Esters (1 Mol.) mit der zwölffachen Menge absoluten Alkohols wird mit überschüssigem Hydrazinhydrat ($2^1/_2$ Mol.) versetzt und einige Stunden lang auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Das hierbei als weißes, krystallinisches Pulver abgeschiedene Hydrazid wird heiß filtriert und mit warmem absolutem Alkohol gewaschen. Die Ausbeute beträgt durchschnittlich 98%. Zur Reinigung krystallisiert man am besten aus etwa der vierzigfachen Menge siedenden Wassers um. Beim Erkalten scheidet sich das Hydrazid in kleinen,

---

[1]) Ann. Chem. 236, 195 (1886).

[2]) August Darapsky, „Über das Hydrazid der Schleimsäure". Inaug.-Diss. Heidelberg 1899. Druck der Universitäts-Buchdruckerei vorm. Ph. Wiese.

[3]) Ann. Chim. Phys. [2] 63, 86 (1836).

[4]) Ber. 28, 3258 (1895).

glänzenden Blättchen aus, die sich bei 210° gelb färben und bei 215° unter völliger Zersetzung schmelzen.

0,1299 g gaben 0,1429 g CO_2 und 0,0701 g H_2O.
0,1406 g gaben 27,5 ccm N bei 11° und 765 mm.

Berechnet für $C_6H_{14}O_6N_4$ (238):		Gefunden:
C	30,25	30,00 %
H	5,88	6,00 „
N	23,53	23,48 „ .

Schleimsäuredihydrazid ist schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, äußerst schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin. Kocht man die wäßrige Lösung längere Zeit, so wird Hydrazin abgespalten, und beim Schütteln mit Benzaldehyd entsteht dann ein Gemenge von Benzalschleimsäurehydrazid und Benzaldazin. Das Hydrazid reduziert ammoniakalische Silberlösung bereits in der Kälte, Fehlingsche Lösung dagegen erst beim Erwärmen.

Dihydrochlorid. Eine Lösung von 10 g Hydrazid in 400 ccm heißen Wassers wird durch Einstellen in Eiswasser rasch abgekühlt. Sobald sich die Flüssigkeit trübt durch Abscheidung des in der Kälte schwer löslichen Hydrazids, fügt man unter Umschütteln 50 ccm rauchende Salzsäure hinzu. Hierbei verschwindet die Trübung wieder, wenige Sekunden später entsteht ein weißer, krystallinischer Niederschlag, der sich auf Zugabe von 200 ccm Alkohol noch bedeutend vermehrt. Nach völligem Erkalten wird filtriert und mit Alkohol ausgewaschen. Im Durchschnitt erhält man 9 g salzsaures Salz, entsprechend einer Ausbeute von 69%. Schmp. 204° unter Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in kaltem, noch leichter in heißem Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol.

I. 0,3105 g gaben 45,6 ccm N bei 9° und 772 mm.
0,354 g gaben 0,3233 g AgCl.
II. 0,2106 g gaben 0,193 g AgCl.

	Berechnet für $C_6H_{14}O_6N_4$, 2HCl (311):	Gefunden: I.	II.
N	18,01	17,95	— %
Cl	22,83	22,59	22,67 „ .

Dibenzalverbindung. Man löst 1 Teil Hydrazid in ungefähr 200 Teilen heißen Wassers; eine derartige Lösung bleibt beim Abkühlen auf Zimmertemperatur klar und scheidet auf Zusatz der berechneten Menge Benzaldehyd nach kurzem Schütteln das Kondensationsprodukt als weiße, voluminöse Masse ab. Nach dem Absaugen und Auswaschen mit Alkohol und Äther ist die Verbindung analysenrein. Schmp. 221° unter Zersetzung. So gut wie unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Ligroin und Benzol.

0,3405 g gaben 37,9 ccm N bei 11° und 765 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{22}O_6N_4$ (414):		Gefunden:
N	13,53	13,36 %.

Di-o-oxybenzalverbindung. Wird in analoger Weise durch Vereinigung des Hydrazids mit Salicylaldehyd erhalten. Äußerst schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol, Chloroform und Ligroin. Die Substanz färbt sich, im Kapillarrohr erhitzt, bei 210° gelb und schmilzt bei 232° unter völliger Zersetzung.

0,1808 g gaben 20 ccm N bei 22° und 764 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{22}O_8N_4$ (446):		Gefunden:
N	12,56	12,60 %.

Diacetonverbindung. Scheidet sich nach längerem Schütteln einer wäßrigen Lösung des Hydrazids mit Aceton als weißer, krystallinischer Niederschlag ab. Die Substanz ist äußerst schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht löslich in heißem Wasser, zerfällt aber dabei unter Hydrolyse in die Komponenten. Färbt sich gegen 200° zuerst gelb, dann braun, erweicht gegen 240° und sintert bei weiterem Erhitzen auf 270° zu einer dunklen, kohligen Masse zusammen.

0,2368 g gaben 38,3 ccm N bei 24° und 748 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{22}O_6N_4$ (318):		Gefunden:
N	17,61	17,84 %.

Schleimsäure-diazid,

$$\begin{array}{l} CH(OH).CH(OH).CO.N_3 \\ | \\ CH(OH).CH(OH).CO.N_3 \end{array}.$$

5 g salzsaures Schleimsäuredihydrazid werden in einem Kölbchen mit 30 ccm Wasser übergossen. Die breiige Mischung

wird in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz bis zum beginnenden Erstarren abgekühlt. Sodann fügt man eine Lösung von 2,2 g Natriumnitrit (die berechnete Menge) in 10 ccm Wasser auf einmal unter tüchtigem Umschütteln hinzu; es entsteht zunächst eine klare Lösung, unmittelbar darauf indes trübt sich die Flüssigkeit, und das gebildete Schleimsäurediazid scheidet sich als weiße, schaumige Masse ab. Gleichzeitig macht sich der betäubende Geruch des Stickstoffwasserstoffs bemerkbar. Man läßt das Kölbchen noch etwa $^1/_4$ Stunde lang in Eiswasser stehen, saugt dann das Azid an der Pumpe ab, wäscht mehrmals mit Eiswasser aus und trocknet auf Ton im Vakuum über Schwefelsäure. Die Ausbeute beträgt durchschnittlich 2,5—3 g, entsprechend 60—72 %. Verarbeitet man größere Mengen als 5 g salzsaures Hydrazid auf einmal, so ist die Ausbeute weit schlechter. Läßt man endlich in der sonst üblichen Weise zu einer durch Eis gekühlten Lösung von salzsaurem Hydrazid langsam Natriumnitritlösung zutropfen, so erhält man nur sehr geringe Mengen Azid.

Das trockene Azid bildet ein weißes, geruchloses, lockeres, mikrokrystallinisches Pulver. Es ist unlöslich in Äther, Aceton, Benzol, Chloroform und Ligroin, schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser unter Entwicklung von Stickstoff, Kohlensäure und Stickstoffwasserstoff. Besonders charakteristisch ist sein Verhalten gegen Alkohol; in der Kälte darin unlöslich, geht es beim Erwärmen mit viel Alkohol zunächst in Lösung, bei weiterem Erhitzen indes scheidet sich unter lebhafter Stickstoffentwicklung der S. 233 näher beschriebene, in Alkohol schwer lösliche Körper ab. Das Azid hat keinen Schmelzpunkt, sondern verpufft, auf dem Platinblech allmählich erhitzt, mit schwachem Knall, ohne vorher zu schmelzen. Die Analysen ergaben stets einen Mindergehalt von etwa 1 % Stickstoff.

I. 0,2774 g gaben 70,4 ccm N bei 7° und 766 mm.
II. 0,1544 g gaben 42 ccm N bei 20° und 756 mm.

	Berechnet für $C_6H_8O_6N_6$ (260):	Gefunden: I.	II.
N	32,31	31,03	30,96 %.

Das Azid ist leicht verseifbar. Es löst sich bereits in der Kälte mit grüngelber Farbe in verdünnter Natronlauge. Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure fällt Schleimsäure (Schmp. 210°) aus. Der gleichzeitig entstehende Stickstoffwasserstoff wurde durch Abdestillieren des sauren Filtrats und Fällen des Destillats mit Silbernitratlösung als Stickstoffsilber nachgewiesen.

Schleimsäure-dianilid. Erwärmt man eine ätherische Lösung von Anilin (4 Mol.) mit Schleimsäurediazid (1 Mol.), so tritt wohl infolge der Unlöslichkeit des Azids in Äther, selbst nach mehrstündigem Kochen am Rückflußkühler, keinerlei Reaktion ein. Erhitzt man dagegen das Azid direkt mit etwa 10 Teilen Anilin allmählich im Ölbad, so löst es sich zunächst beinahe völlig auf; nach längerem Erwärmen aber wird die Flüssigkeit trübe und scheidet reichliche Mengen schöner, glänzender Blättchen ab. Man erhitzt schließlich bis zum Siedepunkt des Anilins, verdünnt nach dem Erkalten mit Alkohol, filtriert und wäscht zuerst mit Alkohol, dann mit heißem Wasser aus. Die Substanz zeigte alle Eigenschaften des früher von Köttnitz[1]) aus dem Ester und Anilin dargestellten Anilids.

0,163 g gaben 0,3596 g CO_2 und 0,0831 g H_2O.
0,2878 g gaben 19,2 ccm N bei 8° und 749 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{20}O_6N_2$ (360):		Gefunden:
C	60,00	60,17 %
H	5,55	5,66 „
N	7,78	7,94 „ .

Schleimsäurediazid und Äthylalkohol.

Im Vakuum über Schwefelsäure getrocknetes Schleimsäurediazid wird mit frisch über Kalk destilliertem absolutem Alkohol übergossen und im Wasserbade am Rückflußkühler allmählich zum Sieden erhitzt. Schon gegen 50° beginnt deutliche Gasentwicklung. Ist nach mehrstündigem Kochen die Gasentwicklung zu Ende, so läßt man erkalten, filtriert die bereits in der Wärme als weißes Pulver ausgeschiedene Substanz ab und wäscht mit absolutem Alkohol nach.

---

[1] Dies. Journ. [2] 6, 143 (1873).

a) Untersuchung der entwickelten Gase.

Das bei der Reaktion entweichende Gas wurde zuerst durch Silbernitratlösung, dann durch Barytwasser geleitet und endlich über Wasser aufgefangen. In der Silberlösung schied sich dabei etwas Stickstoffsilber und in dem Barytwasser eine geringe Menge kohlensaures Barium ab. Das aufgesammelte Gas erwies sich als reiner Stickstoff.

Versuch	Azid in g	N in ccm	N in g	N in g, ber. für 10 g Azid
I.	2	268	0,3	1,5
II.	7	1175	1,3	1,8
III.	9	1550	1,7	1,9
IV.	19	3240	3,6	1,9

Im Durchschnitt liefern also 10 g Azid 1,8 g N; für den Verlust von 4 Atomen Stickstoff auf 1 Mol. Azid berechnen sich 2,15 g N. Der entwickelte Stickstoff beträgt somit nur etwa 84% der erwarteten Menge.

b) Der in Alkohol unlösliche Körper.

Die oben erwähnte bereits in der Wärme abgeschiedene Substanz ist in Alkohol so gut wie unlöslich, desgleichen in Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin, sehr schwer löslich in Eisessig, leichter in heißem Wasser mit neutraler Reaktion. Aus der heiß gesättigten wäßrigen Lösung erhält man beim Erkalten schön weiße, lebhaft glänzende Blättchen, die beim Erhitzen auf dem Platinblech verkohlen, ohne zu schmelzen. Im Schmelzröhrchen erhitzt, färbt sich die Verbindung gegen 170° hellbraun und verwandelt sich bei 180° in eine dunkelbraune Masse, die sich gegen 250° schwarz färbt. Die gleiche Substanz entsteht auch beim Kochen des Azids mit Methylalkohol. Die Analysen führten zu der Formel $C_6H_6O_5N_2$.

I. 0,2603 g gaben 0,3653 g CO_2 und 0,0839 g H_2O.
0,1468 g gaben 19,9 ccm N bei 21° und 740 mm.

II. 0,1656 g gaben 0,2336 g CO_2 und 0,0565 g H_2O.
0,1543 g gaben 21,4 ccm N bei 32° und 757 mm.

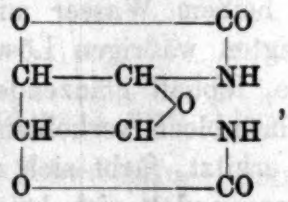
III. 0,1936 g gaben 0,2776 g CO_2 und 0,0637 g H_2O.
0,1916 g gaben 25,4 ccm N bei 22° und 754 mm.

	Berechnet für $C_6H_8O_5N_2$ (186):	Gefunden: I.	II.	III.
C	38,71	38,27	38,47	39,10 %
H	3,23	3,58	3,79	3,66 „
N	15,05	15,02	14,81	14,89 „ .

Zu den unter I beschriebenen Analysen diente ein durch einmalige Krystallisation aus Wasser gereinigtes Präparat, die Verbrennungen II und III dagegen wurden mit der aus dem Azid und Methylalkohol erhaltenen, zweimal umkrystallisierten Substanz ausgeführt. Das Molekulargewicht ließ sich wegen der äußerst geringen Löslichkeit der Verbindung in indifferenten organischen Lösungsmitteln leider nicht auf kryoskopischem Wege bestimmen.

Dieser Körper $C_6H_8O_5N_2$ enthält 1 Mol. H_2O weniger, als das normale Diisocyanat $C_6H_8O_6N_2$. Entgegen der Natur eines Isocyanats ist die Verbindung aber gegen Alkohol und Wasser auch in der Wärme völlig beständig. Wahrscheinlich lagert sich das zunächst entstehende Diisocyanat sofort zu einem doppelten „cyclischen Urethan“ um, das sodann unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser nochmaligen Ringschluß erleidet [vgl. dies. Journ. [2] 94, 289 (1916)]. Der Körper $C_6H_8O_5N_2$ ist demnach als

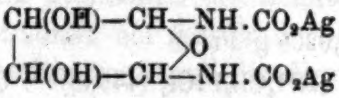
γ-Dilacton der Dioxy-tetrahydrofuran-dicarbaminsäure,



zu betrachten.

Mit dieser Formel steht das Verhalten des Körpers völlig im Einklang. So wird die in kaltem Wasser schwer lösliche Substanz von kalter verdünnter Natronlauge unter Öffnung der beiden Lactonringe leicht aufgenommen und aus dieser alkalischen Lösung beim Ansäuern unverändert wieder gefällt. Schon in gelinder Wärme indes bewirken sowohl Alkalien als Säuren tiefgreifende Zersetzung.

Dioxy-tetrahydrofuran-dicarbaminsaures Silber,



Man schüttelt etwa $^1/_4$ Stunde lang das fein gepulverte Dilacton (1 Mol.) mit reinster, aus metallischem Natrium bereiteter Natronlauge (1 Mol. NaOH) und filtriert vom Ungelösten ab. Das stark alkalisch reagierende Filtrat gibt auf Zusatz der berechneten Menge Silbernitrat eine anfangs rein weiße, gallertige Fällung des in kaltem Wasser schwer löslichen Silbersalzes. Beim Absaugen und Auswaschen färbt sich die Verbindung leicht bräunlich. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

I. 0,1553 g gaben 0,0764 g Ag.
0,2945 g gaben 15,7 ccm N bei 18° und 742 mm.
II. 0,147 g gaben 0,073 g Ag.
0,352 g gaben 20,1 ccm N bei 14° und 743 mm.
III. 0,2905 g gaben 0,1443 g Ag.

	Berechnet für $C_6H_8O_7N_2Ag_2$ (436):	Gefunden: I.	II.	III.
Ag	49,54	49,19	49,66	49,67 %
N	6,42	6,01	6,57	— „ .

Das Salz zersetzt sich bei gelindem Erwärmen mit Wasser unter Abscheidung metallischen Silbers. Bei raschem Erhitzen auf dem Platinblech erfolgt schwaches Verpuffen.

Verhalten des Dilactons gegen Alkalien und Säuren in der Wärme.

Die farblose Lösung in kalter Natronlauge färbt sich bei gelindem Erwärmen dunkelbraunrot unter Entwicklung von Ammoniak. Dieselbe Erscheinung beobachtet man beim Erwärmen mit Barytwasser. Zur näheren Untersuchung wurde die Substanz mit überschüssigem Barytwasser am absteigenden Kühler zum Sieden erhitzt, und das entweichende Ammoniak in einer mit verdünnter Salzsäure beschickten Vorlage aufgefangen. Die salzsaure Flüssigkeit ward stark eingedampft und dann mit Platinchlorid versetzt. Die hierbei entstehende gelbe, krystallinische Fällung krystallisierte aus heißem Wasser

in den für Platinsalmiak so charakteristischen, rötlichgelben Oktaedern.

0,0475 g gaben 0,0209 g Pt.

Berechnet für $(NH_4Cl)_2PtCl_4$ (443,8):		Gefunden:
Pt	43,89	44,00 %.

Beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° verkohlt das Dilacton völlig. Kocht man es dagegen mit sehr verdünnter Schwefelsäure — 1 g wurde mit einer Mischung von 1 g konzentrierter Schwefelsäure und 100 ccm Wasser mehrere Tage lang am Rückflußkühler gekocht —, so färbt sich die Flüssigkeit unter Entwicklung von Kohlensäure erst rot, dann braun. Nach Entfernung der Schwefelsäure mittels Bariumcarbonat und starkem Einengen schieden sich zunächst glänzende Blättchen unangegriffener Substanz ab. Die Mutterlauge bildete nach völligem Verdunsten eine braune, schmierige Masse und gab beim Erwärmen mit Natronlauge Ammoniak, das in der gleichen Weise, wie oben, in Ammoniumplatinchlorid übergeführt wurde.

0,1194 g gaben 0,0518 g Pt.

Berechnet für $(NH_4Cl)_2PtCl_4$ (443,8):		Gefunden:
Pt	43,89	43,38 %.

Am leichtesten wird das Dilacton durch verdünnte alkoholische Salzsäure zerlegt. Alkohol, der 3 % Chlorwasserstoff enthält, löst nach kurzem Erwärmen mit rotbrauner Farbe, während Kohlensäure in Strömen entweicht. Dunstet man die dunkle Lösung im Vakuum ein, so hinterbleibt eine zähe, klebrige Masse, die sich zum größten Teil in Wasser löst und beim Verdampfen als braunschwarze Schmiere wieder abscheidet.

Verhalten des Dilactons gegen Brom.

Eine abgewogene Menge des Dilactons wurde auf einem Uhrglas in dünner Schicht ausgebreitet und acht Tage lang unter einer Glasglocke neben einem mit trockenem Brom gefüllten Schälchen bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Darauf wurde das Uhrglas mit der Substanz zur Entfernung mechanisch anhaftenden Broms in einen Vakuumexsiccator über Natronkalk gebracht. Eine Gewichtszunahme hatte nicht

stattgefunden; die Prüfung auf Brom durch Glühen der Substanz mit Kalk ergab gleichfalls ein negatives Resultat. Gasförmiges Brom wirkt somit bei gewöhnlicher Temperatur weder addierend, noch substituierend auf die Verbindung ein.

c) Das alkoholische Filtrat.

Das alkoholische Filtrat liefert beim Eindampfen unter gewöhnlichem Druck einen dunkelbraunen Sirup; destilliert man dagegen den Alkohol unter vermindertem Druck ab aus einem auf etwa 40° erwärmten Wasserbad, so erhält man eine nur schwach gelb gefärbte, klebrige Masse, die geringe Mengen einer festen, weißen Substanz in sich einschließt.

Um beide voneinander zu trennen, nimmt man mit kaltem absolutem Alkohol auf und filtriert vom Ungelösten ab. Der Rückstand ist in jeder Beziehung identisch mit dem unter b) beschriebenen Dilacton. Das im Vakuum eingedampfte Filtrat bildet, unter Umständen nach erneuter Behandlung mit kaltem absolutem Alkohol, einen in Wasser und Alkohol leicht löslichen, zähen Sirup. Es gelang nicht, denselben durch längeres Stehenlassen im Vakuumexsiccator bei 0° zum Erstarren zu bringen. Die wäßrige Lösung des Sirups reagiert deutlich sauer. Auf Zusatz von Silbernitrat bleibt die Flüssigkeit in der Kälte fast klar, beim Erwärmen dagegen fällt Stickstoffsilber aus. Ammoniakalische Silberlösung wird schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch reduziert. Verdünnte Mineralsäuren spalten in der Hitze Kohlensäure ab, mit Natronlauge entsteht Ammoniak.

1. Carbaminsäure-azid, $NH_2.CO.N_3$.

Der Sirup wird wiederholt mit warmem Ligroin ausgezogen. Dabei gehen nur geringe Mengen Substanz in Lösung. Beim Abkühlen des Ligroins entstehen schöne, glänzende Nädelchen, die bei 94° zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen. Bei raschem Erhitzen auf dem Platinblech verpuffen sie mit schwachem Knall, ohne Rückstand zu hinterlassen. Die Substanz ist in Äther, Alkohol und Wasser leicht löslich. Charakteristisch ist das Verhalten der wäßrigen Lösung gegen Silbernitrat; während in der Kälte damit keine Fällung eintritt, entsteht

bei gelindem Erwärmen ein weißer Niederschlag von Stickstoffsilber.

Der Körper ist danach offenbar ein Derivat des Stickstoffwasserstoffs. Bei näherer Untersuchung erwies er sich als identisch mit dem von Thiele und Stange[1]) sowie von Curtius und Heidenreich[2]) beschriebenen Carbaminsäureazid.

0,0445 g gaben 25 ccm N bei 19° und 761 mm.

Berechnet für CH_2ON_4 (86):		Gefunden:
N	65,11	64,68 %.

Die Substanz liefert in der Kälte mit Natronlauge keine Spur Ammoniak. Kocht man die Substanz mit Wasser ein, so bleibt ein sirupöser Rückstand, während Stickstoffwasserstoff völlig überdestilliert. Der Rückstand entwickelt mit verdünnter Schwefelsäure Kohlendioxyd; die schwefelsaure Lösung gibt auf Zusatz von Natronlauge Ammoniak aus. Es entsteht also beim Kochen mit Wasser unter Verseifung Ammoniumcarbonat und Stickstoffwasserstoff. Ein auf dem gewöhnlichen Wege dargestelltes Vergleichspräparat von Carbaminsäureazid zeigte gegen Natronlauge und Wasser das gleiche Verhalten.

Bei öfterem Ausziehen mit Ligroin färbt sich der Sirup trotz sorgfältiger Vermeidung jeder Überhitzung bräunlich. Er enthält immer noch etwas Carbaminsäureazid, wie aus der Bildung von Stickstoffsilber beim Erwärmen der wäßrigen Lösung mit Silbernitrat hervorgeht.

2. Weinsäure-dialdehyd, CHO.CH(OH).CH(OH).CHO.

Bringt man eine klare wäßrige Lösung des Sirups mit einer frisch bereiteten Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin (s. S. 212, Anm. 2) bei Zimmertemperatur zusammen, so trübt sich die Mischung sofort. Darauf scheidet sich ein flockiger, hellgelber Niederschlag ab, der sich indes in wenigen Minuten zu einer schmierigen, bräunlichen, an der Gefäßwand haftenden Masse zusammenballt. Zur Vermeidung dessen muß man die Lösung des Sirups und die des essigsauren Phenylhydrazins durch Einstellen in Eiswasser kühlen und gleichfalls unter guter Kühlung zusammenmischen. Sowie sich der Nieder-

[1]) Ann. Chem. 283, 37 (1894).
[2]) Dies. Journ. [2] 52, 467 (1895).

schlag abgesetzt, und die darüber stehende Flüssigkeit klar geworden, saugt man ab, wäscht einige Male mit Eiswasser aus und trocknet im Vakuum über Schwefelsäure. Die Operation gelingt nur beim Arbeiten mit kleinen Mengen; größere Mengen verwandeln sich meistens beim Absaugen in eine braune, klebrige Masse.

Die Substanz bildet nach dem Trocknen im Vakuum ein hellgelbes Pulver, welches aus Kügelchen besteht, die bei bedeutender Vergrößerung krystalline, radialfaserige Struktur zeigen. Die Verbindung besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern beginnt bei 50° zu sintern und zersetzt sich völlig gegen 90°. Sie ist wenig löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Chloroform bereits in der Kälte, schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Benzol unter partieller Verschmierung, schwer löslich in Äther, unlöslich in Ligroin. Infolge der leichten Zersetzlichkeit blieben Krystallisationsversuche erfolglos; die Analysen wurden darum mit dem im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Rohprodukt ausgeführt.

Die Analysen paßten annähernd auf die Formel eines Additionsproduktes von 2 Mol. Phenylhydrazin an 1 Mol. Weinsäuredialdehyd. Die Substanz scheint also 2 Mol. Wasser mehr zu enthalten, als das in neuerer Zeit von Wohl und Mylo[1]) beschriebene normale Bisphenylhydrazon vom Schmp. 197,5°. Vgl. auch dies. Journ. [2] 94, 289 (1916).

I. 0,2056 g gaben 0,427 g CO_2 und 0,1148 g H_2O.
0,1729 g gaben 24,6 ccm N bei 17° und 758 mm.
II. 0,1197 g gaben 0,2523 g CO_2 und 0,0661 g H_2O.
0,1655 g gaben 25,5 ccm N bei 24° und 746 mm.
III. 0,0621 g gaben 0,1315 g CO_2 und 0,0345 g H_2O.
IV. 0,1255 g gaben 19 ccm N bei 21° und 756 mm.
V. 0,1627 g gaben 24,6 ccm N bei 26° und 751 mm.

	Berechnet für Bisphenylhydrazon, $C_{16}H_{18}O_2N_4$ (298):		Berechnet für Bisphenylhydrazon + 2 Mol. Wasser, $C_{16}H_{22}O_4N_4$ (334):
C	64,43 %	C	57,48 %
H	6,04 „	H	6,59 „
N	18,79 „ .	N	16,77 „ .

[1]) Ber. 45, 346 (1912).

	Gefunden:					
	I.	II.	III.	IV.	V.	
C	56,64	57,48	57,75	—	—	%
H	6,20	6,14	6,17	—	—	„
N	16,47	16,95	—	17,14	16,57	„ .

Auffallend ist der etwas zu niedrig gefundene Wasserstoffgehalt. Kocht man die Substanz mit natriumtrocknem Benzol in einem trocknen Reagenzglase, so tritt da, wo sich die Dämpfe an der kalten Wandung kondensieren, eine michige Trübung auf. Verdichtet man das übergehende Benzol in einer kalten, trocknen Vorlage und bringt ein kleines Stückchen metallisches Natrium in das trübe Destillat, so verschwindet die Trübung unter Gasentwicklung. Die Verbindung verliert somit bereits beim Erwärmen mit Benzol Wasser.

In Anbetracht der leichten Zersetzlichkeit obiger Phenylhydrazinverbindung wurde versucht, andere, beständigere Derivate des Dialdehyds der Weinsäure zu gewinnen. Übergießt man den Sirup mit einer konzentrierten Lösung von Natriumbisulfit und rührt das Gemenge tüchtig durch, so scheidet sich auch nach mehrtägigem Stehen keine schwerlösliche Verbindung ab. Gleichfalls ohne Erfolg war die Einwirkung von Hydrazin. Eine wäßrige Lösung des Sirups bleibt auf Zugabe einer gesättigten Hydrazinsulfatlösung klar, auch nach dem Übersättigen mit Natriumacetat tritt keine Fällung ein. Auch Phenylcarbaminsäurehydrazid (Phenylsemicarbazid)[1]) liefert kein in Wasser schwer lösliches Kondensationsprodukt. Anders verhält sich Semicarbazid selbst. Die mit essigsaurem Natrium versetzte Lösung von salzsaurem Semicarbazid scheidet nach mehrtägigem Stehen mit einer wäßrigen Siruplösung eine weiße Substanz ab, in der vermutlich das Bissemicarbazon des Weinsäuredialdehyds vorliegen dürfte. Leider stimmten die Analysen des nur in geringer Menge erhaltenen Körpers zu wenig untereinander überein, um diese Frage mit Sicherheit zu entscheiden; jedenfalls konnte aber nachgewiesen werden, daß die Substanz nicht aus essigsaurem Semicarbazid bestand. Wie Wohl und Mylo[2])

[1]) Curtius u. Hofmann, dies. Journ. [2] 53, 526 (1896); Burkhardt, dies. Journ. [2] 58, 220 (1898).

[2]) Ber. 45, 346 (1912).

gefunden haben, liefert Weinsäuredialdehyd in der Tat ein in Wasser schwer lösliches Bissemicarbazon.

3. Schleimsäure-ester.

Nach den Untersuchungen E. Fischers reagieren α-Oxyaldehyde beim Erwärmen mit überschüssigem essigsaurem Phenylhydrazin unter Bildung von Osazonen. In gleicher Weise war hierbei aus Weinsäuredialdehyd, einem α,α'-Dioxydialdehyd, die Entstehung eines Diosazons zu erwarten.

Erwärmt man eine wäßrige Lösung des Sirups mit essigsaurem Phenylhydrazin auf dem Wasserbad, so verschwindet zunächst die beim Zusammenmischen entstandene Trübung. Nach kurzer Zeit aber trübt sich die Flüssigkeit von neuem, und allmählich scheiden sich gelbe, zum Teil netzförmig aneinander gereihte Kryställchen ab, die sich bei längerem Erhitzen beträchtlich vermehren. Gleichzeitig entweicht Kohlendioxyd, das durch vorgelegtes Barytwasser leicht nachgewiesen werden kann. Nach mehrstündigem Erhitzen läßt man erkalten, wobei die Fällung noch bedeutend zunimmt, saugt ab, wäscht mit Wasser aus und trocknet im Vakuum.

Die mikroskopische Untersuchung zeigt, daß das Produkt ein Gemenge zweier Körper darstellt. Man kann deutlich zu Büscheln vereinigte Nädelchen und größere, tafelförmige Krystalle unterscheiden, auf denen erstere nach den verschiedensten Richtungen hin aufgewachsen sind. Beim Erwärmen mit Alkohol lösen sich die Nadeln leicht auf, während die Tafeln zurückbleiben.

Der in Alkohol unlösliche Teil ist auch in anderen Lösungsmitteln, wie Wasser, Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin, so gut wie unlöslich. Schmp. 227°.

0,123 g gaben 0,2332 g CO_2 und 0,0607 g H_2O.
0,0967 g gaben 12,3 ccm N bei 18° und 748 mm.

	Gefunden:
C	51,71 %
H	5,48 „
N	14,46 „
O	28,35 „
	100,00 %.

Die Verbindung enthält somit beträchtliche Mengen Sauerstoff, während das erwartete Diosazon $C_{28}H_{26}N_8$ sauerstofffrei ist. Daß der erhaltene Körper ein Derivat des Phenylhydrazins ist, beweist sein Verhalten gegen konzentrierte Salzsäure. Erwärmt man die Substanz damit, so löst sie sich allmählich größtenteils auf. Verdünnt man sodann mit Wasser, filtriert und versetzt das Filtrat mit Natriumacetat und Benzaldehyd, so scheidet sich sofort Benzalphenylhydrazon ab, das aus verdünntem Alkohol in den charakteristischen, an der Luft sich rötenden Blättchen vom Schmp. 152° erhalten wurde.

Die analysierte Substanz vom Schmp. 227° zeigt in ihren Eigenschaften Ähnlichkeit mit dem von Bülow[1]) aus Schleimsäure durch Erhitzen mit Phenylhydrazin dargestellten Schleimsäurediphenylhydrazid, das, aus siedendem Phenylhydrazin umkrystallisiert, freilich erst bei 238—240° schmilzt. Auch wurde bei obiger Analyse zu wenig Kohlenstoff gefunden.

Berechnet für $C_{18}H_{22}O_6N_4$ (390):		Gefunden:
C	55,38	51,71 %
H	5,64	5,48 „
N	14,36	14,46 „ .

Schleimsäurephenylhydrazid kann im vorliegenden Fall, beim Erhitzen in wäßriger Lösung, nur aus im Sirup vorhandenen Schleimsäureester entstanden sein. Eine kalte wäßrige Lösung von Schleimsäurediäthylester bleibt auf Zusatz von essigsaurem Phenylhydrazin klar; erwärmt man dagegen im Wasserbade, so scheiden sich nach kurzem Erhitzen weiße, glänzende Blättchen ab, die bei 227° schmelzen und auch alle übrigen Eigenschaften des aus dem Sirup erhaltenen Körpers zeigen. Bei der Analyse wurde gleichfalls zu wenig Kohlenstoff gefunden.

0,1202 g gaben 0,2352 g CO_2 und 0,0606 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{22}O_6N_4$ (390):		Gefunden:
C	55,38	53,37 %
H	5,64	5,60 „ .

Der zweite beim Erwärmen des Sirups mit essigsaurem Phenylhydrazin entstehende Körper ist in Alkohol leicht lös-

[1]) Ann. Chem. 236, 196 (1886).

lich. Es gelang nicht, denselben durch Verdunsten der alkoholischen Lösung im Vakuum oder durch Behandeln mit anderen Lösungsmitteln in deutlich krystallisiertem Zustande zu gewinnen. Fällt man die alkoholische Lösung mit Wasser, so scheidet er sich als bräunliches Pulver ab. Durch erneutes Lösen in Alkohol, Entfärben mit Tierkohle und Wierausfällen mit Wasser wurde ein hellbraunes Pulver erhalten. Die Substanz beginnt bei 90° zu sintern und zersetzt sich völlig gegen 110°. Sie ist sehr wenig löslich in kaltem, schwer in heißem Wasser, leicht löslich in Alkohol und ziemlich leicht in Chloroform bereits in der Kälte, schwer löslich in Äther und kaltem Benzol, leichter in heißem, unlöslich in Ligroin. Dieses Verhalten stimmt, abgesehen von dem etwas höheren Zersetzungspunkt und der dunkleren Farbe, überein mit dem des in der Kälte erhaltenen wasserhaltigen Bisphenylhydrazons des Weinsäuredialdehyds. Auch die Stickstoffbestimmung des zweimal umgefällten Produktes ergab hierauf stimmende Zahlen.

0,1243 g gaben 18,1 ccm N bei 17° und 762 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{22}O_4N_4$ (334):		Gefunden:
N	16,77	16,95 %.

Wohl und Mylo[1]) erhielten aus Weinsäuredialdehyd beim Erwärmen mit überschüssigem essigsaurem Phenylhydrazin gleichfalls kein Diosazon, sondern nur das normale Bisphenylhydrazon.

Ausbeuten an Dilacton und Weinsäuredialdehyd. 10 g Schleimsäurediazid geben durchschnittlich 5 g oder 70% Dilacton. Demgegenüber sind die Ausbeuten an Hydrazon äußerst schwankend; man erhält bestenfalls aus der gleichen Menge Azid etwa 2 g Hydrazon, entsprechend 0,7 g oder 15% Weinsäuredialdehyd.

Schleimsäurediazid und Methylalkohol.

Kocht man Schleimsäureazid an Stelle von Äthylalkohol mit absolutem Methylalkohol, so treten die gleichen Erscheinungen auf. Unter Entwicklung von Stickstoff, dem Kohlen-

[1]) Ber. 45, 346 (1912).

dioxyd und Stickstoffwasserstoff beigemischt sind, scheidet sich ein in Alkohol schwer löslicher Körper aus, der völlig identisch ist mit dem unter Anwendung von Äthylalkohol erhaltenen Dilacton, $C_6H_6O_5N_2$ (s. S. 233).

Das alkoholische Filtrat hinterläßt beim Eindampfen im Vakuum neben einem gelblichen Sirup geringe Mengen einer festen Substanz. Diese läßt sich durch kalten Methylalkohol, worin sie schwer löslich ist, von dem darin leicht löslichen Sirup trennen. Durch Umkrystallisieren aus warmem Wasser wurden glänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln gewonnen, die bei 165—167° unter Zersetzung schmolzen. Die Verbindung ist somit verschieden von dem bereits in der Wärme abgeschiedenen Dilacton, von dem sie sich unter anderem auch durch größere Löslichkeit in siedendem Wasser unterscheidet. Sie zeigte alle Eigenschaften des zuerst von Malaguti[1]) dargestellten Schleimsäuredimethylesters und auch bei der Analyse die erwartete Zusammensetzung.

0,1095 g gaben 0,1598 g CO_2 und 0,055 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_{14}O_8$ (238):		Gefunden:
C	40,33	39,80 %
H	5,88	5,58 „ .

Der direkte Nachweis von Schleimsäureester bildet eine willkommene Bestätigung für die S. 242 angenommene Bildungsweise des Schleimsäurephenylhydrazids.

Der in Alkohol leicht lösliche Sirup enthielt endlich auch hier Spuren von Carbaminsäureazid und zeigte auch im übrigen alle Reaktionen des aus Schleimsäurediazid und Äthylalkohol gewonnenen Produktes. Das daraus durch Einwirkung von essigsaurem Phenylhydrazin dargestellte Hydrazon besaß die gleichen Eigenschaften, wie die S. 239 beschriebene Verbindung.

Schleimsäurediazid und Wasser.

Das Azid löst sich beim Erwärmen mit Wasser leicht auf unter Entwicklung von Stickstoff. Die gleichzeitig entweichenden Mengen Stickstoffwasserstoff und Kohlendioxyd

[1]) Ann. Chim. Phys. [2] 63, 95 (1836).

sind beträchtlich größer, als die beim Kochen des Azids mit Äthyl- oder Methylalkohol erhaltenen. Dampft man nach beendigter Gasentwicklung die schwach gelbe, klare Flüssigkeit auf dem Wasserbade ein, so färbt sich dieselbe dunkel. Beim Verdunsten im Vakuumexsiccator nimmt dagegen die gelbe Färbung nur unbedeutend zu, und bei hinreichender Konzentration beginnt die Abscheidung glänzender Blättchen, die in jeder Beziehung mit dem S. 233 beschriebenen Dilacton, $C_6H_8O_5N_2$, identisch sind. Das Filtrat liefert nach völligem Eindampfen ein Gemenge der gleichen, in Wasser schwer löslichen Substanz und eines gelbbraunen, in Wasser leicht löslichen Sirups. Letzterer reagiert bereits in der Kälte mit essigsaurem Phenylhydrazin, das erhaltene Produkt verschmiert indes äußerst leicht trotz sorgfältiger Kühlung mit Eiswasser. Beim Erwärmen mit essigsaurem Phenylhydrazin entsteht unter Entwicklung von Kohlendioxyd ein Gemenge zweier Körper; der in Alkohol unlösliche ist Schleimsäurediphenylhydrazid, der in Alkohol lösliche und mit Wasser wieder gefällte dagegen ist seinem ganzen Verhalten nach identisch mit dem Hydrazon des Weinsäuredialdehyds.

2 g Schleimsäurediazid gaben 0,04 g Dilacton; die wäßrige Lösung des erhaltenen Sirups lieferte mit Phenylhydrazin in der Wärme 0,86 g Hydrazon (entsprechend 0,3 g Aldehyd) und 0,09 g Schleimsäurediphenylhydrazid.

Die folgende Tabelle zeigt, daß beim Kochen von Azid mit Äthylalkohol die Bildung des Dilactons, beim Kochen mit Wasser dagegen die des Weinsäuredialdehyds überwiegt:

Zersetzung mit:	Ausbeute an Dilacton:	Ausbeute an Aldehyd:
Äthylalkohol	70 %	15 %
Wasser	3 „	33 „

XIII. Hydrazid und Azid der Citronensäure.

[Bearbeitet von **Friedrich Sauvin.**[1])]

Citronensäure-trihydrazid,

$$\begin{array}{l} CH_2.CO.NH.NH_2 \\ | \\ C(OH).CO.NH.NH_2 \\ | \\ CH_2.CO.NH.NH_2 \end{array}$$

100 g Citronensäuretriäthylester, der nach dem Verfahren von E. Fischer und Speier[2]) dargestellt wird, werden mit dem gleichen Volumen absolutem Alkohol vermischt, stark gekühlt, mit 58 g Hydrazinhydrat in ebensoviel Alkohol versetzt, gut durchgeschüttelt und längere Zeit stehen gelassen. Zum Schluß wird noch eine halbe Stunde lang am Rückflußkühler erwärmt. Die Hauptmenge des Hydrazids scheidet sich beim Erkalten in Form einer weißen Masse aus, welche in der Kälte fest, in der Wärme dick sirupös ist. Man gießt die alkoholische Flüssigkeit ab und digeriert die in der Wärme weiche Masse wiederholt mit kleinen Mengen Alkohol. Das Rohprodukt wird beim Trocknen im Vakuum hart. Aus der alkoholischen Lösung krystallisiert das reine Hydrazid in schönen zu Drusen vereinigten Täfelchen, die bei 107° schmelzen. Die Substanz ist leicht löslich in kaltem Wasser, mäßig leicht in absolutem Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin. Sie reduziert ammoniakalische Silberlösung bereits in der Kälte, Fehlingsche Lösung dagegen erst beim Erwärmen.

0,1970 g gaben 0,2214 g CO_2 und 0,1008 g H_2O.
0,1281 g gaben 39,7 ccm N bei 19° und 756 mm.

Berechnet für $C_6H_{14}O_4N_6$ (234):		Gefunden:
C	30,77	30,65 %
H	5,98	5,69 „
N	35,90	35,44 „ .

---

[1]) **Friedrich Sauvin**, „Über das Hydrazid der Citronensäure". Inaug.-Diss. Heidelberg 1904. Druck von K. Rössler.

[2]) Ber. 28, 3252 (1895).

Trihydrochlorid. Rohes Citronensäuretrihydrazid wird in einem Kolben in wenig Wasser gelöst und unter guter Kühlung mit rauchender Salzsäure so lange geschüttelt, bis die Masse völlig in einen dicken, weißen Brei verwandelt ist. Das Produkt wird sofort auf einem gehärteten Filter abgesaugt, mit wenig absolutem Alkohol und wasserfreiem Äther gewaschen und längere Zeit über Kali im Vakuum getrocknet. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man kleine, farblose Nadeln, welche bei 162° schmelzen und in Wasser leicht, in absolutem Alkohol schwerer löslich sind.

I. 0,1766 g gaben 0,1346 g CO_2 und 0,0844 g H_2O.
0,1410 g gaben 31 ccm N bei 23° und 757 mm.
II. 0,1762 g gaben 38,5 ccm N bei 24° und 760 mm.

Berechnet für $C_6H_{14}O_4N_6$, 3HCl (343,5):		Gefunden: I.	II.
C	20,96	20,79	— %
H	4,95	5,31	— „
N	24,45	24,68	24,50 „.

Tribenzalverbindung. Scheidet sich beim Schütteln der wäßrigen Hydrazidlösung mit überschüssigem Benzaldehyd als etwas gelblicher, flockiger Niederschlag aus. Um etwaige Spuren von Benzaldazin zu entfernen, wird das Produkt mit Äther ausgezogen und dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so schöne, längliche, farblose Krystalle vom Schmp. 227°. Leicht löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Wasser.

0,1562 g gaben 0,3721 g CO_2 und 0,0746 g H_2O.
0,1594 g gaben 22,8 ccm N bei 14° und 758 mm.

Berechnet für $C_{27}H_{26}O_4N_6$ (498):		Gefunden:
C	65,06	64,97 %
H	5,22	5,31 „
N	16,87	16,78 „

Tri-o-oxybenzalverbindung. Entsteht analog durch Kondensation des Hydrazids mit Salicylaldehyd und bildet, wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, schöne, weiße Nadeln, welche bei 180° unter Zersetzung schmelzen.

0,1506 g gaben 21 ccm N bei 22° und 756 mm.

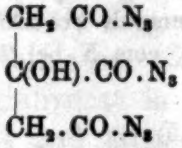
Berechnet für $C_{27}H_{26}O_7N_6$ (546):		Gefunden:
N	15,38	15,71 %.

Tribenzophenonverbindung. Fällt nach mehrstündigem Kochen einer Lösung von Citronensäuretrihydrazid und Benzophenon in 95 prozent. Alkohol am Rückflußkühler beim Erkalten als weißer Niederschlag aus. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol werden farblose Nadeln erhalten vom Schmp. 159°.

0,1482 g gaben 15 ccm N bei 21° und 762 mm.

Berechnet für $C_{45}H_{38}O_4N_6$ (726):	Gefunden:
N 11,57	11,55 %.

Citronensäure-triazid,



10 g salzsaures Citronensäuretrihydrazid werden in 30 ccm Wasser gelöst und mit 200 ccm Äther überschichtet. Unter guter Kühlung und fortdauerndem Schütteln wird eine Lösung von 6 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser tropfenweise zugegeben. Je langsamer dies geschieht, desto besser ist die Ausbeute. Die gesamte Flüssigkeit wird darauf im Scheidetrichter gut durchgeschüttelt, die wäßrige Lösung von der ätherischen getrennt und erstere noch ein bis zweimal mit kleinen Mengen Äther ausgezogen. Die vereinigten ätherischen Auszüge werden durch ein doppeltes, trockenes Filter gegossen und bis zur Hälfte im Vakuumexsiccator in einer Glasschale abgedunstet. Auf dem Boden der Schale sammeln sich dabei noch einige Tropfen Wasser an, von denen man die ätherische Schicht wieder durch ein trockenes Filter abgießt. Bei weiterem Eindunsten an freier, kühler Luft scheidet sich das Azid in farblosen Nadeln ab. Man entfernt den Rest des Äthers im Vakuumexsiccator und trocknet darin vollständig. Die Ausbeute beträgt bis 5 g, entsprechend 64 % der Theorie.

Citronensäuretriazid bildet prächtige, harte Nadeln, welche auf warmem Wasser schmelzen und dann heftig explodieren. In Äther ist es mäßig löslich, noch schwerer in kaltem Alkohol. Schüttelt man das Azid mit viel Wasser, so wird es in der Lösung nicht sofort verseift; Silbernitrat erzeugt darin anfangs nur Opalescenz, erst nach einiger Zeit fällt Stickstoffsilber aus.

Beim mehrtägigen Aufbewahren im Exsiccator entwickeln sich in den Krystallen Blasen, welche eine langsame Zersetzung andeuten. Das Azid explodiert in der Flamme mit heftigem Knall, ebenso durch Stoß oder Reiben. Es wurde wegen dieser stark explosiven Eigenschaften nicht analysiert.

Citronensäure-triamid. Man vermischt die durch Waschen mit Wasser von Stickstoffwasserstoff befreite und mit Chlorcalcium getrocknete, frisch dargestellte ätherische Lösung des Azids mit einer gesättigten ätherischen Lösung von Ammoniak. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein weißer Niederschlag von Citramid und Stickstoffammonium aus. Er wird zur Entfernung des letzteren mit Alkohol digeriert, mit Äther nachgewaschen und aus verdünntem, heißem Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltenen körnigen Krystalle schmelzen unter Schwärzung gegen 210°. Die Substanz zeigte auch alle übrigen Eigenschaften des von Behrmann und A. W. Hofmann[1]) zuerst näher untersuchten Citramids.

0,1511 g gaben 28,35 ccm N bei 15° und 757 mm.

Berechnet für $C_6H_{11}O_4N_3$ (189):		Gefunden:
N	22,22	21,89 %.

Citronensäure-trianilid. Fällt bei längerem Stehen der frisch dargestellten trockenen ätherischen Lösung des Triazids mit überschüssigem, frisch destilliertem Anilin als weißer, krystallinischer Niederschlag aus und bildet, aus heißem verdünntem Alkohol umkrystallisiert, farblose, strahlenförmig zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmp. 192°. Citranilid wurde auf anderem Wege schon vor längerer Zeit von Pebal[2]) dargestellt. Der Schmelzpunkt war bisher noch nicht bekannt.

0,1823 g gaben 0,4609 g CO_2 und 0,0845 g H_2O.
0,1852 g gaben 16,5 ccm N bei 20° und 750 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{23}O_4N_3$ (417):		Gefunden:
C	69,06	68,95 %
H	5,51	5,15 „
N	10,07	10,06 „ .

Citronensäure-tri-p-toluidid. Entsteht analog obigem Anilid aus dem Azid und p-Toluidin in ätherischer Lösung

[1]) Ber. 17, 2684 (1884).
[2]) Ann. Chem. 82, 86 (1852).

bei allmählichem Verdunsten des Äthers als weißer, fester Körper. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heißem Benzol werden weiße Krystalle erhalten. Schmp. 189° in Übereinstimmung mit den Angaben von Gill[1]), der die Verbindung schon früher durch Erhitzen von Citronensäure und p-Toluidin dargestellt hat.

0,1082 g gaben 0,2801 g CO_2 und 0,0648 g H_2O.
0,1536 g gaben 12 ccm N bei 13° und 755 mm.

Berechnet für $C_{27}H_{19}O_4N_3$ (459):		Gefunden:
C	70,59	70,60 %
H	6,32	6,65 „
N	9,15	9,17 „ .

Citronensäuretriazid und Äthylalkohol.

Völlig trocknes Citronensäureazid wurde mit frisch über Kalk destilliertem absolutem Alkohol übergossen und im Wasserbade am Rückflußkühler vorsichtig erwärmt. Schon gegen 50° begann Gasentwicklung. Das entweichende Gas wurde durch Silbernitratlösung, dann durch Barytwasser geleitet und endlich über Wasser nach der Verdrängungsmethode aufgefangen. Die alkoholische Flüssigkeit ward schließlich noch 2 Stunden lang gekocht. Sie färbte sich zuerst gelb, dann rot. In der Silberlösung und in dem Barytwasser hatten sich nur sehr geringe Mengen von Stickstoffsilber und von kohlensaurem Barium abgeschieden.

Bei wiederholten Versuchen mit 2,5 g Azid wurden 570—580 ccm Stickstoff erhalten, entsprechend 0,63—0,64 g N; für den Austritt von 6 Atomen Stickstoff aus 1 Mol. Azid berechnen sich 0,79 g. Der erhaltene Stickstoff beträgt somit etwa 81 % der erwarteten Menge.

Nach beendeter Gasentwicklung wurde die alkoholische Lösungauf dem Wasserbade zur Hälfte eingeengt und dann im Exsiccator über Schwefelsäure völlig eingedunstet. Der schmierige Rückstand wurde nochmals mit wenig kaltem Alkohol aufgenommen, filtriert und der Alkohol wiederum im Exsiccator entfernt. Dabei hinterblieb ein rotes Öl, das im Exsiccator erstarrte, aber an der Luft wieder zu einer schmierigen, röt-

[1]) Ber. 19, 2352 (1886).

lichen Masse wurde. Die Substanz konnte nicht gereinigt werden.

Das Rohprodukt, in dem das Urethan

$$C_2H_5CO_2.NH.CH_2.CO.CH_2.NH.CO_2C_2H_5$$

vermutet wurde, wurde zur Spaltung und Überführung in salzsaures Diaminoaceton mit wenig Wasser und verdünnter Salzsäure aufgenommen und im Wasserbade erhitzt. Das entweichende Gas erwies sich als Kohlensäure. Nach Aufhören der Gasentwicklung wurde die rötliche Lösung im Exsiccator eingedunstet, der Rückstand mit äußerst wenig Wasser aufgenommen und mit 10prozent. Platinchloridlösung versetzt. Nach einiger Zeit schieden sich kleine Krystalle aus, die, wie das Mikroskop und die Platinbestimmung zeigten, nur aus Platinsalmiak bestanden.

0,1222 g gaben nach dem Glühen 0,0526 g Pt.

Berechnet für $(NH_4Cl)_2PtCl_4$ (443,8):		Gefunden:
Pt	43,89	43,04 %.

Das Filtrat vom Platinsalmiak trocknete zu einer roten Masse ein, ohne ein charakteristisches Salz vorher abzuscheiden.

Es wurde nunmehr versucht, die Bildung und Zersetzung des Urethans gleichzeitig durchzuführen. 5 g Azid wurden in 10 g verdünnter Salzsäure suspendiert und mit 20 g absolutem Alkohol am Rückflußkühler sehr vorsichtig erhitzt. Der vorher erwärmte Alkohol wird so lange in kleinen Portionen zum suspendierten Azid gesetzt, bis letzteres ganz in Lösung gegangen ist. Nach Beendigung der lebhaften Gasentwicklung wurde die rötliche Flüssigkeit, wie oben, weiter verarbeitet. Bei diesem Versuche wurde neben viel Platinsalmiak ein orangefarbener, in länglichen Tafeln krystallisierender Körper erhalten, welcher vom Platinsalmiak durch größere Löslichkeit getrennt werden konnte. Das Salz färbte sich gegen 200° dunkler und war bei 300° noch nicht geschmolzen. Es konnte wegen der erhaltenen geringen Menge nicht näher untersucht werden.

Citronensäuretriazid und wäßrige Salzsäure. (Bildung von Diaminoaceton.)

Trocknes Citronensäureazid wurde mit verdünnter Salzsäure (aus gleichen Teilen konzentrierter Säure und Wasser) übergossen und äußerst vorsichtig auf dem Wasserbade unter gutem Umschütteln bis höchstens 40° erwärmt. Unter lebhafter Stickstoff- und Kohlensäureentwicklung lösten sich die Krystalle des Azids allmählich auf, ohne vorher zu schmelzen. Tritt letzteres ein, so erfolgt fast jedesmal eine äußerst heftige Explosion unter Zertrümmerung des ganzen Apparates.[1] Die salzsaure Lösung wurde noch weitere 10 Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Die schwach gelbe Flüssigkeit ward sodann im Vakuumexsiccator eingeengt, mit Platinchlorid versetzt und im Exsiccator völlig zur Trockne gebracht. Der rote Rückstand wurde mit wenig absolutem Alkohol angerieben; hierbei ging hauptsächlich überschüssiges Platinchlorid in Lösung. Nachdem scharf abgesaugt und mit wenig Alkohol nachgewaschen war, blieb auf dem Filter ein feiner, hellgelber Niederschlag zurück. Dieser wurde von eiskaltem Wasser spielend bis auf einen Rückstand aufgenommen, welcher aus Platinsalmiak bestand. Beim Einengen der filtrierten Lösung im Exsiccator über Schwefelsäure schied sich zunächst noch etwas Platinsalmiak ab, von dem die Flüssigkeit abgegossen und dann weiter eingedunstet wurde. Nunmehr bildeten sich luftbeständige, dunkelorangegelbe Krystalle. Diese zeigten die Zusammensetzung und Eigenschaften des zuerst von Rügheimer[2]) dargestellten platinchlorwasserstoffsauren Diaminoacetons,

$$(HCl, NH_2.CH_2.CO.CH_2.NH_2, HCl)PtCl_4 + 2H_2O.$$

Die Ausbeute an reinem Salz war sehr gering.

I. 0,1528 g verloren bei 120° 0,0118 g H_2O.
II. 0,1171 g verloren bei 120° 0,0080 g H_2O.

Berechnet für $C_3H_{10}ON_2Cl_6Pt + 2H_2O$ (533,8):		Gefunden: I.	II.
H_2O	6,74	7,72	6,83 %.

[1]) Vgl. Curtius, dies. Journ. [2] 87, 528 (1913).
[2]) Ber. 22, 1955 (1889).

Das bei 120° getrocknete Salz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,1432 g gaben 0,0409 g CO_2 und 0,0208 g H_2O.
0,1429 g gaben 7,2 ccm N bei 18° und 755 mm.
0,1091 g gaben 0,0415 g Pt.
II. 0,1224 g gaben 0,0480 g Pt.
III. 0,1410 g gaben 0,0551 g Pt.

	Berechnet für	Gefunden:			
	$C_5H_{10}ON_2Cl_6Pt$ (497,8):	I.	II.	III.	
C	7,23	7,79	—	—	%
H	2,01	1,61	—	—	„
N	5,63	5,78	—	—	„
Pt	39,13	38,04	39,21	39,08	„ .

Bei zahlreichen, anderen Versuchen wurden durch Zersetzung von Citronensäureazid mit gleich starker oder verdünnterer Salzsäure wie oben bei kürzerem Erwärmen, aber sonst gleicher Behandlung Platinsalze erhalten, die leicht verwitterten und in wasserfreiem Zustand nur 26—31% Platin enthielten.

Salzsaures Citronensäure-hydrazi-hydrazid,

$$\begin{array}{l} CH_2.CO.NH.NH_2, HCl \\ | \\ C(OH).CO.NH \\ | \quad\quad | \\ CH_2 . CO . NH \end{array}$$

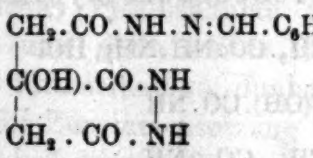
20 g Citronensäuretriäthylester werden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt und tropfenweise 12 g Hydrazinhydrat hinzugegeben. Nach einigen Stunden scheidet sich ein dickes, öliges Produkt aus. Man gießt die Flüssigkeit warm ab und entfernt das überschüssige Hydrazinhydrat durch wiederholtes Digerieren mit kleinen Mengen kochenden Alkohols. Die grüngelbe Masse wird beim Erkalten hart und spröde. Sie wird im Mörser pulverisiert und mit so viel eiskalter rauchender Salzsäure verrieben, daß ein dicker Brei entsteht. Dieser wird sofort auf einem gehärteten Filter abgesaugt, mit wenig absolutem Alkohol und wasserfreiem Äther

gewaschen und über Kali getrocknet. Löst man nunmehr das Produkt in der eben hinreichenden Menge warmen Wassers, so fällt beim Erkalten das schwerer lösliche Hydrochlorid des Hydrazihydrazids in körnigen Massen aus, während das leicht lösliche salzsaure Trihydrazid (s. S. 247) in Lösung bleibt. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem Wasser und Waschen mit Alkohol und Äther wird das Salz gereinigt. Beim Erhitzen bräunt es sich gegen 200°, ist aber bei 300° noch nicht geschmolzen. Die Substanz ist äußerst schwer verbrennlich.

I. 0,1263 g gaben 0,1374 g CO_2 und 0,0556 g H_2O.
0,1592 g gaben 31,2 ccm N bei 13° und 758 mm.
0,1328 g gaben nach Carius 0,0821 g AgCl.
II. 0,1197 g gaben 24 ccm N bei 14° und 760 mm.
0,1771 g gaben nach Carius 0,1130 g AgCl.

Berechnet für $C_6H_{10}O_4N_4$, HCl (238,5):		Gefunden: I.	II.
C	30,19	29,67	— %
H	4,61	4,89	— „
N	23,48	23,10	23,59 „
Cl	14,88	15,30	15,78 „ .

Benzal-citronensäure-hydrazi-hydrazid,

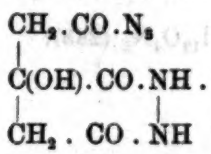


Salzsaures Citronensäurehydrazihydrazid wird in kaltem Wasser suspendiert und tropfenweise verdünnte Salzsäure bis zur Lösung hinzugefügt. Beim Schütteln mit der berechneten Menge Benzaldehyd erhält man einen weißen, flockigen Niederschlag, welcher abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Exsiccator getrocknet wird. Das fein krystalline Pulver schmilzt gegen 274° und ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich.

0,1451 g gaben 25 ccm N bei 18° und 748 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{14}O_4N_4$ (290):		Gefunden:
N	19,31	19,58 %.

Citronensäure-hydrazi-azid,

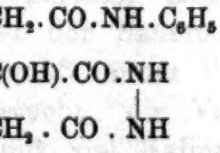


10 g salzsaures Citronensäurehydrazihydrazid werden in kaltem Wasser suspendiert, mit Äther überschichtet und unter guter Kühlung tropfenweise eine wäßrige Lösung von 2,9 g Natriumnitrit zugefügt. Nach vorübergehender Lösung scheidet sich ein weißer, pulvriger Niederschlag aus. Er wird abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Citronensäurehydraziazid ist in Wasser und Alkohol in der Kälte unlöslich. Auf dem Platinblech erhitzt, verpufft es mit weißem Rauch und hinterläßt einen grauen Beschlag mit schwer verbrennlicher Kohle, welche sich erst bei anhaltendem Glühen verflüchtigt. Zur Analyse wurde die Substanz gut mit gepulvertem Bleichromat vermengt.

0,1048 g gaben 29,0 ccm N bei 18° und 766 mm.

Berechnet für $C_6H_7O_4N_5$ (213):		Gefunden:
N	32,86	32,22 %.

Citronensäure-hydrazi-anilid,



Gut getrocknetes Citronensäurehydraziazid wird mit wenig absolutem Alkohol und Äther angerieben und mit der berechneten Menge Anilin versetzt. Darauf gibt man die Suspension in ein Kölbchen, spült mit etwas Alkohol nach und erwärmt langsam über der Flamme, bis eben Lösung erfolgt. Noch in der Wärme scheidet sich das Hydrazianilid als pulveriger Niederschlag aus. Er wird abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Die Substanz ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. Beim Erhitzen färbt sie sich gegen 210° dunkler und schmilzt gegen 267°.

0,1645 g gaben 0,3278 g CO_2 und 0,0678 g H_2O.
0,1184 g gaben 16 ccm N bei 18° und 766 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{12}O_4N_2$ (263):		Gefunden:
C	54,75	54,35 %
H	4,94	4,58 „
N	15,97	15,73 „ .

Verhalten des Citronensäurehydraziazids gegen Wasser und Alkohol.

Beim Erhitzen des Hydraziazids mit Wasser wurde unter Stickstoff- und Kohlensäureentwicklung ein gelbes, krystallinisches Pulver erhalten, welches beim schnellen Erhitzen gegen 180° unter Zersetzung aufschäumte. Die Substanz ließ sich aus keinem Lösungsmittel umkrystallisieren. Sie wurde noch nicht näher untersucht.

Kocht man das trockene Hydraziazid mit absolutem Alkohol, so löst es sich unter Stickstoffentwicklung zum Teil auf. Die abfiltrierte Lösung gab beim Eindunsten ein harziges Produkt, das ebenfalls noch nicht näher untersucht wurde.

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Upsala.

Die Mikroelementaranalyse explosiver Körper;

von

G. Karl Almström.

Seitdem die Preglschen mikroanalytischen Methoden im Jahre 1914 durch Herrn Dr. E. Virgin im hiesigen Laboratorium eingeführt wurden, habe ich eine große Zahl organischer Verbindungen der verschiedensten Körperklassen auf diesem Wege analysiert. Beim genauen Einhalten der von Pregl[1]) angegebenen Arbeitsweisen versagten die Methoden nur in einem Falle, nämlich bei dem explosiven Bariumsalz einer organischen Säure. Die Bestimmungen von Barium und von Stickstoff boten keine Schwierigkeiten. Bei der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung trat aber eine Verpuffung ein, wobei die Stetigkeit der Sauerstoffzufuhr unterbrochen wurde, was erfahrungsgemäß immer Verluste zur Folge hat. Es wurde zunächst versucht, die Verpuffung durch Überschichten des Körpers mit viel Kaliumdichromat (das ganze Schiffchen voll) zu mildern, ein Zurücksteigen der Sperrflüssigkeit im Blasenzähler konnte jedoch nicht vermieden werden. Da sich die freie Säure ohne besondere Schwierigkeiten analysieren ließ, konnte auf eine vollständige Analyse des Bariumsalzes verzichtet werden. Durch das Mißlingen der Analyse des Bariumsalzes wurde ich aber veranlaßt, ein Verfahren ausfindig zu machen, das auch bei explosiven Substanzen die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in kleinsten Mengen ermöglicht.

---

[1]) Die quantitative organ. Mikroanalyse. Berlin, Julius Springer, 1917.

Die Beobachtung, daß explosive Substanzen nach dem Vermischen mit Quarzsand nach Dennstedt analysiert werden können, zeigte den Weg an. — Feiner Quarzsand wurde durch Auskochen mit Königswasser und Ausglühen gereinigt und im Exsiccator aufbewahrt. Der Preglsche Einfülltrichter[1]) und ein Mischröhrchen[2]) mit eingeschliffenem Glasstopfen wurden neben dem Sande in den Exsiccator gebracht. In einem mit der Preglschen Universalfüllung beschickten Verbrennungsrohr wurde ein loser Asbestpfropfen bis 4 cm von der Universalfüllung eingeschoben, um zu verhindern, daß die Sandfüllung zu nahe an die Universalfüllung kommt. Das so vorbereitete Verbrennungsrohr wurde in gewöhnlicher Weise im Verbrennungsgestell ausgeglüht und getrocknet. Unter Durchleiten von Luft ließ ich es vollständig erkalten. Es wurde aus dem Verbrennungsgestell herausgenommen und beiderseits verschlossen. Das Abwägen der Substanz, das Vermischen mit Sand im Mischröhrchen und die Einfüllung in das Verbrennungsrohr wurden genau so ausgeführt, wie man bei Pregls Mikro-Dumas-Methode die Substanz mit Kupferoxyd vermischt und in das Verbrennungsrohr einführt. Unmittelbar darauf wurde das offene Rohrende verschlossen, um ein Eindringen von Feuchtigkeit zu verhindern. Die Mischung der Substanz mit Sand nahm im Verbrennungsrohr eine Länge von 3 cm in Anspruch und drei Nachspülungen je 1 cm. Die Schichtlänge der Sandfüllung war demgemäß 6 cm. Das Verbrennungsrohr wurde in das Verbrennungsgestell eingelegt, und unter Durchleiten von Luft die Universalfüllung, nicht aber die Sandfüllung in gewöhnlicher Weise eine halbe Stunde lang erhitzt, um die während der Einfüllung des Sandes möglicherweise eingedrungene Feuchtigkeit zu entfernen. Dann wurden die Absorptionsapparate angeschlossen, und unter Durchleiten von Sauerstoff die Verbrennung durch langsames Durchglühen der Sandschicht und des leeren Raumes zwischen der Sandfüllung und der Universalfüllung ausgeführt. Endlich wurde in gewöhnlicher Weise unter nochmaligem Durchglühen des Rohres der Sauerstoff durch Luft verdrängt und die Absorptionsapparate zur Wägung vorbereitet.

---

[1]) A. a. O. S. 89. [2]) A. a. O. S. 93.

Erstes Beispiel. Diazobenzolsulfosäure, $C_6H_4O_3N_2S$.

5,426 mg gaben 7,78 mg CO_2 und 1,08 mg H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	39,10	39,10 %
H	2,19	2,23 „ .

Die Verbrennung dauerte 25 Minuten lang, und 80 ccm Sauerstoff wurden während dieser Zeit an der Mariotteschen Flasche gemessen. Am Blasenzähler wurde keine Verminderung der Stromgeschwindigkeit beobachtet. Im leeren Raume zwischen der Universalfüllung und der Sandfüllung sammelte sich ein Öl. Es konnte ohne Schwierigkeit verbrannt werden.

Zweites Beispiel. Silberacetylid, Ag_2C_2.

9,564 mg gaben 3,41 mg CO_2 und 0,24 mg H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	10,01	9,72 %
H	0,00	0,28 „ .

Die Verbrennung wurde mit 50 ccm Sauerstoff in 17 Minuten ausgeführt. Es konnte beobachtet werden, wie sich einzelne Körnchen des Silberacetylids unter Aufblitzen zersetzten, ohne daß dabei eine Verminderung der Stromgeschwindigkeit im Blasenzähler eintrat. Selbst das furchtbar explosive Silberaretylid ließ sich also nach diesem Verfahren analysieren. Die Methode besitzt auch die Annehmlichkeit, daß das Verbrennungsrohr dabei nicht beschmutzt wird, sondern nach dem Herausnehmen des Sandes und des Asbestpfropfens wieder ganz sauber ist. Das Verfahren kann deshalb für explosive oder sich heftig zersetzende Körper empfohlen werden.

Handelt es sich um die Analyse alkalihaltiger, explosiver Substanzen, die bei der Verbrennung Kohlenstoff als glühbeständiges Carbonat zurücklassen können, so muß man sich anstatt des Sandes des Bleichromats bedienen, das sich mit dem Alkalicarbonat zu Bleicarbonat bzw. Bleioxyd und Kohlendioxyd umsetzt. — Das Bleichromat wurde heftig ausgeglüht, gepulvert, bei 200° getrocknet und im Exsiccator aufbewahrt. Da es hygroskopisch ist, wurde das Verbrennungsrohr nach dem Einfüllen der mit Bleichromat gemischten Substanz eine

ganze Stunde lang im Verbrennungsgestell unter Durchleiten von Luft getrocknet.

Drittes Beispiel. Kaliumpikrat, $C_6H_2O_7N_3K$.

8,305 mg gaben 8,27 mg CO_2 und 0,73 mg H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	26,95	27,16 %
H	0,75	0,98 „ .

Die Verbrennung dauerte 15 Minuten lang, und 45 ccm Sauerstoff wurden an der Mariotteschen Flasche gemessen. Im Blasenzähler wurde eine deutliche Verminderung der Stromgeschwindigkeit beobachtet, ohne daß jedoch die Stetigkeit der Sauerstoffzufuhr unterbrochen wurde. Die Anwendung von Bleichromat besitzt die Unannehmlichkeit, daß das Bleichromat an den Wänden des Verbrennungsrohres anschmilzt, so daß dieses dadurch beschmutzt wird.